Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale" n. 145 del 9 giugno 1971

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I

GAZZETTA UFFICIALE

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA — ROMA - Mercoledì, 9 giugno 1971 — SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI MENO I FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE DELLE LEGGI E DECRETI - TELEFONO 650-139
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA GIUSEPPE VERDI, 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 8508

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 15 aprile 1971, n. **322.**

Regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie.

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 22 febbraio 1971, n. **323.**

Regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente ai veicoli con motore diesel.

LEGGI E DECRETI

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 15 aprile 1971, n. **322.**

Regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie.

IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA

Visto l'art. 87 della Costituzione;

Visto l'art. 25 della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico;

Uditi i pareri della commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico, del Consiglio superiore di sanità e del Consiglio di Stato;

Sentito il Consiglio dei Ministri;

Sulla proposta del Ministro per la sanità di concerto con i Ministri per l'interno, per la grazia e la giustizia, per i lavori pubblici, per i trasporti e l'aviazione civile, per l'industria, il commercio e l'artigianato e per il lavoro e la previdenza sociale;

Decreta:

E' approvato l'unito regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore dell'industria.

Il presente decreto, munito del sigillo dello Stato, sarà inserto nella Raccolta ufficiale delle leggi e dei decreti della Repubblica italiana. E' fatto obbligo a chiunque spetti di osservarlo e di farlo osservare.

Dato a Roma, addì 15 aprile 1971

SARAGAT

COLOMBO — MARIOTTI — RESTIVO — LAURICELLA — VIGLIANESI — GAVA — DONAT-CATTIN

Visto, *il Guardasigilli*: COLOMBO
Registrato alla Corte dei conti, addì 29 maggio 1971
Atti del Governo, registro n. 242, foglio n. 58. — VALENTINI

Regolamento di esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie.

CAPO I

GENERALITA'

Art. 1.

Campo di applicazione

1.1. Le presenti norme si applicano a tutti gli stabilimenti industriali di cui all'art. 20 della legge 13 luglio 1966, n. 615, ubicati nelle zone «A» e «B» del territorio nazionale.

Art. 2.

Terminologia

2.1. Agli effetti delle presenti norme valgono le seguenti definizioni:

Emissioni. — Prodotti che comunque vengono immessi nell'atmosfera;

Immissioni. — Le emissioni che determinano inquinamento atmosferico all'esterno del perimetro industriale;

Impianto di abbattimento. — Apparecchiature, installazioni o dispositivi comunque atti alla riduzione dell'inquinamento atmosferico;

Impianto industriale. — Apparecchiatura od insieme di apparecchiature in cui si realizza uno dei cicli tecnologici che caratterizzano lo stabilimento industriale;

Inquinanti. — Sostanze che possono produrre inquinamento atmosferico;

Inquinamento atmosferico. — Stato dell'aria atmosferica conseguente alla immissione nella stessa di sostanze di qualsiasi natura in misura e condizioni tali da alterare la salubrità dell'aria e da costituire pregiudizio diretto o indiretto per la salute dei cittadini o danno ai beni pubblici o privati;

Inquinamento di fondo. — Inquinamento atmosferico coesistente con l'inquinamento che si vuole misurare;

Misura dell'inquinamento atmosferico. — Rilevamento della concentrazione delle sostanze derivate da emissione, per un intervallo di tempo definito ed in un punto dell'aria atmosferica;

Perimetro industriale. — Perimetro geometrico continuo, delimitante l'area entro cui svolge attività lo stabilimento industriale, rilevabile dalla licenza edilizia e, antecedentemente al rilascio di questa, dagli accertamenti della autorità comunale in base alla documentazione allegata alla relativa domanda.

Stabilimento industriale. — Ogni installazione o complesso di installazioni volte, in modo continuo o discontinuo, ad effettuare entro il perimetro industriale estrazione o produzione o trasformazione o utilizzazione o deposito di sostanze di qualunque natura.

CAPO II

IMPIANTI DI ABBATTIMENTO

Art. 3.

Progettazione

3.1. Tutti gli impianti facenti parte degli stabilimenti industriali e che possano contribuire all'inquinamento atmosferico devono possedere impianti di abbattimento rispondenti alle prescrizioni delle presenti norme.

3.2. Gli impianti di abbattimento devono essere progettati e realizzati contemporaneamente agli impianti industriali cui sono collegati.

3.3. Gli impianti di abbattimento devono avere caratteristiche idonee:

a) ad operare in base ai principi tecnologici di funzionamento specifici in relazione alle caratteristiche chimiche e fisiche degli inquinanti da trattare;

b) a contenere le emissioni entro i più ristretti limiti che il progresso della tecnica consenta, favorendone la dispersione, in tutte le condizioni di funzionamento degli impianti industriali a servizio dei quali sono realizzati. Per i più ristretti limiti che il progresso della tecnica consenta si intendono i valori delle portate di inquinanti contenuti nelle emissioni che si rilevano quando, nella documentazione presentata per l'approvazione del progetto, risulti che gli impianti di abbattimento sono fra quelli più efficienti e praticamente realizzabili in relazione al tipo di impianto industriale cui sono collegati e alle caratteristiche qualitative e quantitative delle emissioni da trattare.

3.4. Gli impianti di abbattimento funzionanti secondo un ciclo ad umido che comporta lo scarico, anche parziale, continuo o discontinuo delle sostanze derivanti dal processo adottato, sono consentiti solo se lo scarico liquido, convogliato e trattato in un impianto di depurazione, risponde alle norme vigenti.

3.5. I tempi per le operazioni di manutenzione, parziale e totale, degli impianti di abbattimento devono essere indicati nella progettazione degli stessi insieme con la frequenza con cui devono essere effettuate le operazioni di manutenzione.

3.6. I condotti di adduzione e di scarico degli impianti di abbattimento che convogliano gas, fumi e polveri devono essere provvisti ciascuno di fori di diametro di mm 100. Tali fori, situati ad una distanza non inferiore a 10 volte la massima dimensione della sezione retta da ogni restringimento o deviazione del condotto stesso, devono essere allineati sull'asse del condotto e muniti di relativa chiusura metallica.

Art. 4.

Esercizio

4.1. L'esercizio degli impianti di abbattimento deve avvenire in modo tale da garantire, per qualunque condizione di funzionamento dell'impianto industriale cui sono collegati, il rispetto dei limiti delle emissioni fissati nell'atto di approvazione del progetto.

4.2. La direzione dello stabilimento industriale deve comunicare alla amministrazione comunale ogni variazione che per esigenze tecniche sia apportata ai tempi ed alla frequenza di cui al precedente art. 3, comma quinto.

4.3. Le operazioni di manutenzione, parziale e totale, degli impianti di abbattimento devono essere effettuate con la frequenza ed i tempi previsti all'atto della loro progettazione o variati ai sensi del comma precedente.

4.4. Qualunque interruzione nell'esercizio degli impianti di abbattimento necessaria per la loro manutenzione e dovuta a guasti accidentali, qualora non esistano equivalenti impianti di abbattimento di riserva, deve comportare la fermata, limitatamente al ciclo tecnologico ed essi collegato, dell'esercizio degli impianti industriali. Questi ultimi potranno essere riattivati solo dopo la rimessa in efficienza degli impianti di abbattimento ad essi collegati.

4.5. Qualunque interruzione nell'esercizio degli impianti di abbattimento necessaria per la loro manutenzione o dovuta a guasti accidentali e che per ragioni tecniche non possa consentire la fermata dell'esercizio dell'impianto industriale limitatamente al ciclo tecnologico ad essi collegato, entro un tempo non superiore a metà di quello cui è riferita la concentrazione media delle immissioni fissate ai sensi dell'art. 8, obbliga alla messa in funzione di equivalenti impianti di abbattimento di riserva qualora non sia possibile l'adeguamento delle condizioni di funzionamento dell'impianto industriale che consenta di rispettare i limiti delle emissioni fissati nell'atto di approvazione del progetto, per il tempo strettamente necessario alla rimessa in efficienza dell'impianto di abbattimento.

4.6. Per le emissioni inquinanti per cui non sia fissato il limite di immissione ai sensi dell'art. 8 delle presenti norme, il tempo di cui al precedente comma sarà comunicato, nell'atto di approvazione del progetto, su parere del comitato regionale contro l'inquinamento atmosferico.

4.7. E' fatto obbligo al direttore dello stabilimento industriale di comunicare senza indugio all'autorità comunale le interruzioni dovute a guasti accidentali nell'esercizio degli impianti di abbattimento, affinchè proceda alla verifica degli adempimenti stabiliti nei commi precedenti.

4.8. Il sindaco del luogo ove ha sede lo stabilimento industriale, fermi i provvedimenti di sua competenza di cui

all'art. 153 del testo unico della legge comunale e provinciale approvata con regio decreto 5 marzo 1934, n. 383, e qualunque altro sindaco di comune soggetto all'inquinamento prodotto dallo stesso stabilimento industriale o il presidente dell'amministrazione della provincia interessata, ove del caso, richiede al comitato regionale gli accertamenti del contributo all'inquinamento atmosferico. Per il seguito si osservano le norme di cui all'art. 7 del presente regolamento.

CAPO III
INSTALLAZIONI AMPLIAMENTI E MODIFICHE DI STABILIMENTI INDUSTRIALI

Art. 5.
Modalità e documentazione

5.1. Contemporaneamente alla domanda per il rilascio della licenza edilizia per gli stabilimenti industriali di cui all'art. 1 del presente regolamento, il richiedente deve presentare una relazione tecnica contenente la descrizione degli impianti di abbattimento che intende installare, le condizioni di funzionamento degli stessi in tutte le condizioni di esercizio degli impianti industriali a servizio dei quali saranno realizzati, i tempi e le frequenze delle operazioni di cui all'art. 3, comma quinto, le massime quantità e la composizione percentuale delle emissioni e ogni altra notizia atta a caratterizzare gli impianti di abbattimento. In particolare, dovrà indicare specificatamente i metodi di indagine e gli studi eseguiti per accertare la capacità di abbattimento e l'efficienza degli impianti. Dovranno, inoltre, essere indicati i tempi necessari per la fermata degli impianti industriali, ai fini dell'applicazione dell'art. 4, commi quarto e quinto, nonchè i tempi necessari per raggiungere il regime di funzionamento dei medesimi.

5.2. E' obbligatoria la presentazione della relazione di cui al precedente comma anche nel caso di ampliamenti o modifiche tali da comportare variazioni alle prescrizioni contenute nell'art. 3.

5.3. Il sindaco trasmette gli atti al comitato regionale, il quale esprime il proprio parere sul progetto degli impianti di abbattimento nel termine massimo di sessanta giorni, tenendo conto anche dei limiti di immissione fissati ai sensi dell'articolo 8 del presente regolamento. Nel parere, il comitato indica i limiti delle emissioni fissati secondo i criteri di cui all'art. 3, terzo comma, nonchè la periodicità dei rilevamenti delle emissioni stesse che debbono essere effettuati dalla direzione dello stabilimento industriale.

Il comitato regionale a tal fine può chiedere ogni informazione e documentazione che, a completamento dei dati contenuti nella relazione presentata, ritenga necessarie ai fini della valutazione del prevedibile contributo all'inquinamento atmosferico da parte dello stabilimento. Il sindaco comunica al richiedente le modifiche segnalate dal comitato regionale subordinando alla attuazione di tali modifiche l'approvazione del progetto, ovvero il parere contrario del comitato. Nell'atto di approvazione debbono essere riportati i limiti delle emissioni indicati dal comitato regionale e la periodicità dei loro rilevamenti.

5.4. Tutti gli impianti industriali, per i quali siano stati approvati i progetti dei relativi impianti di abbattimento, per essere attivati devono ottenere dal sindaco l'autorizzazione all'esercizio degli impianti stessi. Nell'autorizzazione deve essere riportata, per gli impianti che operano secondo un ciclo continuo, la durata della fase di avviamento nonchè per tutti gli impianti l'espressa enunciazione che i limiti fissati nell'atto di approvazione del progetto devono essere rispettati fintanto che l'autorità comunale, su indicazione del comitato regionale ai sensi del successivo art. 7, commi settimo ed ottavo, non abbia notificato l'obbligo della loro riduzione.

5.5. Il rilascio dell'autorizzazione all'attivazione non esime dal rispetto di tutte le disposizioni stabilite nelle presenti norme.

5.6. Qualora il servizio di rilevamento dell'inquinamento atmosferico, abbia accertato in una determinata zona l'esistenza di livelli di inquinamento atmosferico di origine industriale tali che, in base a quanto prescritto negli articoli 8 e 9 delle presenti norme, escludano la possibilità di ulteriori immissioni dovute a nuove installazioni o ad ampliamenti di stabilimenti industriali esistenti, i comuni e le province interessate devono darne notizia ai comitati regionali.

5.7. Qualora l'esistenza di livelli di inquinamento atmosferico di cui al precedente comma interessi comuni compresi nella zona *A* di divisione del territorio nazionale, i comitati regionali devono proporre alla commissione centrale l'inclusione di detti comuni nella zona *B*.

CAPO IV
VIGILANZA E SOPRALLUOGHI

Art. 6.
Vigilanza

6.1. La vigilanza ai fini dell'inquinamento atmosferico prodotto dagli stabilimenti industriali è affidata ai comuni ed alle province e si esplica attraverso il servizio di rilevamento.

6.2. La direzione dello stabilimento industriale deve fornire alle autorità comunali e provinciali che ne facciano richiesta i dati relativi alle proprie emissioni.

6.3. Qualora il servizio di rilevamento accerti il superamento dei limiti di cui all'art. 8 per effetto del contributo all'inquinamento derivante da stabilimenti industriali, o a seguito dei rilevamenti, ritenga che non siano rispettati i limiti di emissione fissati nell'atto di approvazione del progetto, ovvero qualora siano denunciati dalla direzione dello stabilimento industriale guasti accidentali alle apparecchiature di abbattimento di cui all'art. 4, comma settimo, le autorità comunali e provinciali, oltre ad intervenire secondo le norme di legge vigenti, possono richiedere al comitato regionale di procedere all'accertamento del contributo all'inquinamento atmosferico dello stabilimento industriale.

Art. 7.
Sopralluoghi

7.1. I sopralluoghi effettuati dal comitato regionale contro l'inquinamento atmosferico o dalla commissione provinciale devono accertare la rispondenza alle presenti norme degli impianti di abbattimento di cui sono dotati gli stabilimenti industriali.

7.2. Il comitato regionale, ove non possa procedere immediatamente all'accertamento, delega la commissione provinciale. Per specifici accertamenti il comitato regionale o la commissione provinciale può incaricare uno dei propri componenti. I sopralluoghi devono essere eseguiti senza ritardo.

7.3. Per gli accertamenti di cui ai commi precedenti il comitato regionale o la commissione provinciale, avvalendosi del servizio di rilevamento, può eseguire prelevamenti di campioni, atti alla determinazione qualitativa e quantitativa degli inquinanti contenuti negli affluenti sia immediatamente a monte degli impianti di abbattimento sia a valle di questi. I prelevamenti predetti devono essere effettuati per le diverse condizioni di esercizio previste per il funzionamento degli impianti di abbattimento, alla presenza continua del responsabile dell'impianto o di persona autorizzata alla direzione dello stabilimento. Per ogni prelevamento deve essere redatto apposito verbale. La direzione dello stabilimento ha facoltà di nominare un consulente tecnico che assista alle operazioni di analisi dei campioni prelevati.

7.4. Qualora dalle analisi risultino valori di emissione superiori a quelli prescritti, l'interessato, con istanza diretta al sindaco entro quindici giorni dalla comunicazione del risultato delle analisi stesse, può chiedere che siano effettuati, a sue spese, dallo stesso laboratorio nuovi prelevamenti di campioni e nuove analisi.

7.5. La direzione dello stabilimento industriale presso il quale vengono effettuati i sopralluoghi deve adoperarsi affinchè siano forniti tutti i dati relativi al funzionamento degli impianti di abbattimento e siano facilitate le operazioni che il comitato regionale o la commissione provinciale eseguirà in base a quanto disposto nei precedenti commi del presente articolo.

7.6. Qualunque impedimento, che ostacoli o non permetta l'espletamento dei compiti assegnati alla commissione provinciale, deve essere da questa immediatamente riferito al comitato regionale per i provvedimenti.

7.7. Effettuati i sopralluoghi, la commissione provinciale trasmette le sue conclusioni al comitato regionale. Questo, in ogni caso, esaminati gli eventuali inconvenienti per cui gli im-

pianti di abbattimento non sono stati riscontrati conformi alle presenti norme, li comunicherà, specificando i tempi della loro eliminazione, al sindaco del luogo ove ha sede lo stabilimento industriale affinchè provveda a notificarli alla direzione dello stabilimento industriale stesso. Copia della ordinanza del sindaco deve essere inviata al prefetto o, ove del caso, al Ministero della sanità per i provvedimenti di competenza di cui all'art. 20, quinto ed ultimo comma, della legge. Decorso inutilmente il termine fissato nell'ordinanza comunale, il sindaco presenta denuncia alla autorità giudiziaria e contemporaneamente ne dà notizia al prefetto o al Ministero della sanità.

7.8. Il comitato regionale in caso di riduzione, in applicazione del disposto dell'art. 8, comma quarto, dei limiti delle immissioni deve, nelle zone dove per effetto di tale riduzione vengono superati i nuovi limiti di immissione, indicare alla autorità comunale la riduzione ai sensi dell'art. 3, quarto comma, dei limiti di immissione per gli stabilimenti industriali che contribuiscono all'inquinamento atmosferico.

Analogamente il comitato regionale deve operare nel caso di fissazione, in applicazione del disposto dell'art. 9, settimo comma, di un limite per altre sostanze inquinanti. In entrambi i casi l'adeguamento ai nuovi limiti verrà effettuato secondo quanto previsto al successivo comma.

7.9. Il servizio di rilevamento, qualora accerti che il superamento dei limiti di cui all'art. 8 è dovuto a cause diverse da quelle inerenti il funzionamento degli impianti di abbattimento, comunica le risultanze dell'indagine al comitato regionale affinchè questo, ove il progresso della tecnica lo consenta, proceda alla revisione dei limiti di emissione fissati nell'atto di approvazione del progetto e conseguentemente ne dia comunicazione, unitamente ai termini entro cui gli impianti di abbattimento devono essere adeguati alle nuove emissioni, all'autorità comunale che provvede a notificarli alla direzione dello stabilimento industriale. Decorsi inutilmente i termini si applicano le sanzioni penali ed amministrative previste dall'art. 20 della legge.

CAPO V

LIMITI - NORME PER IL CONTROLLO

Art. 8.

Limiti

8.1. In qualunque punto esterno ai perimetri industriali le immissioni dovute ai contributi complessivi degli stabilimenti, rilevate come stabilito al successivo art. 9, non devono risultare superiori a ciascuno dei seguenti limiti:

INQUINANTI	Concentrazioni di punta 1013 millibar 25° C			Concentrazioni medie 1013 millibar 25° C	
	p. p. m. (mg/m³)	durata del prelievo minuti	frequenza in 8 ore	p. p. m. (mg/m³)	durata del prelievo ore
Ossidi di zolfo espressi come SO_2	0,30 (0,79)	30	1	0,15 (0,39)	24
Cloro (Cl_2)	0,20 (0,58)	»	»		
Acido cloridrico	0,20 (0,30)	»	»	0,03 (0,05)	24
Composti di fluoro espressi come fluoro	0,06	»	»	(0,02)	24
Solfuro di idrogeno (Idrogeno solforato)	0,07 (0,10)	»	»	0,03 (0,04)	24
Sostanze organiche totali espresse come esano. Derivanti da raffineria	80,00	»	»	40,00	24
Ossidi di azoto (NO_2)	0,30 (0,56)	»	»	0,10 (0,19)	24
Ossido di carbonio	50,00 (57,24)	»	»	20,00 (22,89)	8
Composti di piombo (Pb)	(0,05)	»	»	(0,01)	8
Polveri inerti sospese	(0,75)	120	»	(0,30)	24
Silice libera cristallina contenuta nelle polveri espressa come SiO_2	(0,10)	120	»	(0,02)	24

1. valori di pressione e di temperatura, riportati nella testata della tabella, si riferiscono alle condizioni di equivalenza fra le concentrazioni espresse come rapporti di volumi (p.p.m.) e come rapporti peso-volume di aria (mg/m³).

2. Come « concentrazioni medie » degli inquinanti si intendono i valori risultanti dei rispettivi prelevamenti effettuati in modo continuativo ed a portata costante per la durata prescritta, oppure, nei casi in cui il metodo analitico non consenta l'esecuzione di prelevamenti lunghi, la media dei risultati di più determinazioni di durata minore eseguite successivamente nell'arco di tempo prescritto. Come « concentrazioni di punta » si intendono i valori risultanti da prelevamenti effettuati in modo continuativo ed a portata costante per la durata prescritta. Come « frequenza » si intende il numero di volte (stabilite in una per ogni otto ore) in cui le immissioni possono raggiungere i valori massimi indicati.

3. Sotto la voce « ossidi di zolfo » si intende la somma $SO_2 + SO_3$ espressa come SO_2.

Sotto la voce « ossidi di azoto » si intende la somma $NO + NO_2$ espressa come NO_2.

Sotto la voce « polveri inerti sospese » si intende compreso qualunque materiale particolato ad eccezione di quello avente azione tossica specifica.

8.2. Nella fase di avviamento di un impianto industriale che operi secondo ciclo continuo, la cui durata viene fissata nell'atto di autorizzazione all'esercizio e solamente fino al raggiungimento del suo regime di funzionamento è consentita una tolleranza sui valori dei limiti delle emissioni che sarà fissata dalla autorità comunale su parere conforme del comitato regionale. Il comitato regionale stabilisce anche la durata del periodo di avviamento che non deve superare i sei mesi. Qualora per particolari esigenze tecniche sia necessario prevedere un tempo di avviamento superiore ai sei mesi, questo, insieme alle tolleranze sui valori dei limiti delle emissioni, viene stabilito dal sindaco, su parere conforme della commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico.

8.3. In ogni caso per effetto delle tolleranze sulle missioni di cui al precedente comma, i limiti di immissioni fissati ai sensi del presente articolo, non possono, nelle zone interessate, superare del 10 per cento i valori previsti.

8.4. La tabella degli inquinanti di cui al primo comma ed i relativi limiti, nonchè le apparecchiature di prelevamento di campioni ed i metodi di analisi riportati nelle appendici del presente regolamento, possono essere modificati con decreto del Ministro per la sanità di concerto con il Ministro per l'industria, il commercio e l'artigianato, sentiti la commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico il Consiglio superiore di sanità.

Art. 9.
Norme per il controllo

9.1. La misura delle immissioni deve essere effettuata all'esterno del perimetro industriale; i punti di prelevamento devono trovarsi a distanza orizzontale e verticale non inferiore a m 1,50 e non superiore a m 3 dal suolo o da ogni ostacolo esistente.

9.2. La misura del contributo all'inquinamento atmosferico prodotto da immissioni qualitativamente identiche ad altre presenti nell'inquinamento di fondo, può essere effettuata tramite rilevamenti contemporanei nell'aria atmosferica e nelle fonti emittenti previa eventuale aggiunta in queste di idonei traccianti o impiegando altri sistemi atti alla individuazione del contributo stesso.

9.3. Tutte le modalità e le tecniche inerenti ai rilevamenti di cui al comma precedente sono stabilite dal dirigente del laboratorio o dell'istituto facente parte del servizio di rilevamento in relazione alle caratteristiche chimiche e fisiche degli affluenti emessi dagli stabilimenti industriali e di cui si vuole misurare il contributo di inquinamento atmosferico. Analogamente il dirigente stabilisce i metodi di analisi per quegli inquinanti non fissati a norma del precedente art. 8 e per le emissioni i cui limiti risultano fissati nell'atto di approvazione del progetto. In questi casi il dirigente deve fornire all'autorità da cui dipende il servizio, insieme con i risultati dei rilevamenti, anche la descrizione delle tecniche usate e del metodo di analisi impiegato indicando per questo i valori di riproducibilità e ripetibilità che possono ritenersi validi.

9.4. Qualora il servizio di rilevamento accerti, per le immissioni causate da stabilimenti industriali, valori che superino i limiti fissati a norma del precedente art. 8, il comitato regionale procede ad indagini atte ad individuare gli stabilimenti da cui provengono le emissioni inquinanti, ed a verificare se sono stati adottati tutti gli accorgimenti previsti nell'atto di approvazione del progetto e di autorizzazione all'esercizio e se gli stessi sono mantenuti in efficienza.

9.5. Qualora il servizio di rilevamento rilevi, per le immissioni causate da stabilimenti industriali e di cui non siano previsti limiti nelle presenti norme, concentrazioni che indichino l'esistenza di inquinamento atmosferico, i comuni e le provincie, oltre ad intervenire in base alle norme dell'art. 153 del testo unico delle leggi comunali e provinciali, devono darne immediata comunicazione ai comitati regionali fornendo nel contempo la documentazione tecnica in loro possesso.

9.6. I comitati regionali, cui è pervenuta la documentazione di cui al precedente comma, oltre a procedere ai necessari accertamenti, ove lo ritengano opportuno, promuovono studi e ricerche volti a reperire la documentazione tecnica necessaria per proporre i limiti relativi alle immissioni non previste dalle presenti norme.

9.7. I comitati regionali che hanno operato in base al comma precedente devono trasmettere alla commissione centrale la documentazione tecnica in loro possesso giustificante i limiti proposti. La commissione centrale esaminati i valori di tali limiti, dopo avere eventualmente ampliato gli studi e le ricerche a questi relativi, propone i limiti per le nuove immissioni, le apparecchiature di prelevamento dei campioni ed i metodi di analisi, al Ministro per la sanità, il quale provvede ai sensi dell'art. 8 quarto comma.

9.8. La misura dell'inquinamento atmosferico deve essere effettuata da parte del servizio di rilevamento, con apparecchiature di prelevamento di campioni e i metodi di analisi riportati nelle appendici del presente regolamento, ovvero in base a quanto stabilito al precedente comma terzo.

CAPO VI
NORME TRANSITORIE - DISPOSIZIONI FINALI

Art. 10.
Norme transitorie

10.1. Le seguenti norme transitorie si applicano a tutti gli stabilimenti industriali, ubicati in una delle zone «A» e «B» del territorio nazionale, che con le loro emissioni possono contribuire all'inquinamento atmosferico ed i cui impianti risultano in esercizio alla data di entrata in vigore del presente regolamento.

10.2. Gli stabilimenti industriali di cui al comma precedente che non posseggono impianti di abbattimento devono, entro sei mesi dalla data di entrata in vigore del presente regolamento, presentare alle autorità comunali una relazione contenente la qualità e quantità delle proprie emissioni massime, nonchè indicare per ogni impianto industriale i tempi necessari per l'interruzione dell'esercizio e per il raggiungimento del regime di funzionamento del medesimo.

10.3. Gli stabilimenti industriali di cui al primo comma, che possiedono impianti di abbattimento devono fornire, unitamente alle indicazioni previste al precedente comma, le descrizioni, i principi tecnologici di funzionamento, i tempi di fermata necessari per la manutenzione ed ogni altra notizia atta a caratterizzare tali impianti.

10.4. Il sindaco entro trenta giorni dalla ricezione trasmette gli atti indicati ai precedenti commi secondo e terzo, al comitato regionale, il quale nel termine massimo di sessanta giorni:

1) per gli stabilimenti industriali di cui al secondo comma indica i limiti delle emissioni che devono essere rispettati fino all'installazione degli impianti di abbattimento tenendo conto anche dei limiti di immissione fissati ai sensi del successivo comma ottavo, ed indica altresì i limiti delle emissioni che devono essere rispettati ad avvenuto avviamento degli impianti tenendo conto anche dei limiti di immissione fissati ai sensi dell'art. 8;

2) per gli stabilimenti industriali di cui al terzo comma indica i limiti delle emissioni e la periodicità dei rilevamenti tenendo conto dei limiti delle immissioni fissati ai sensi dell'art. 8 e approva gli impianti di abbattimento, ovvero, indica le modifiche da apportare ad essi ed i tempi per effettuarle, nonchè i limiti di emissione che in tale periodo devono essere rispettati tenendo conto dei limiti delle immissioni fissati ai sensi del successivo comma ottavo.

10.5. Le indicazioni del comitato regionale di cui al precedente comma devono essere immediatamente comunicate agli interessati a cura del sindaco. In caso di inosservanza delle prescrizioni adottate e delle disposizioni contenute nei precedenti commi secondo e terzo si applicano le sanzioni previste dall'art. 20 della legge.

10.6. Entro il termine che sarà stabilito dal sindaco, non inferiore a sei mesi nè superiore a due anni dalla data di entrata in vigore del presente regolamento, e comunque entro

due anni dalla data di entrata in vigore del presente regolamento, gli stabilimenti industriali di cui al secondo comma devono presentare alle autorità comunali una relazione tecnica contenente quanto richiesto dal primo comma dell'art. 5. Per il seguito si applicano le disposizioni del terzo comma dell'art. 5.

10.7. In ogni caso tutti gli impianti facenti parte degli stabilimenti industriali di cui al secondo e terzo comma, devono, entro il termine fissato dall'autorità comunale, che non potrà superare i trenta mesi dalla data di approvaziaone del progetto, possedere impianti di abbattimento in funzione del tutto rispondenti alle norme di cui al capo II. Trascorso inutilmente tale termine, si applicano le sanzioni previste dall'art. 20 della legge.

10.8. Precedentemente all'adozione degli impianti di abbattimento, ovvero sino all'adeguamento di quelli esistenti, le emissioni causate dagli stabilimenti industriali di cui al primo comma devono essere tali da non far superare i seguenti limiti di tolleranza sulle concentrazioni delle immissioni fissate a norma del precedente art. 8:

	Tolleranze
1) periodo di due anni dall'entrata in vigore del presente regolamento .	+ 50%
2) del periodo di trenta mesi dalla scadenza del termine di cui ai punto 1) .	+ 30%

10.9. Qualora il servizio di rilevamento accerti il superamento dei limiti di cui al precedente comma, le autorità comunali o provinciali, oltre ad intervenire in base alle norme di legge vigenti, devono richiedere al comitato regionale di procedere all'accertamento del contributo all'inquinamento atmosferico causato dallo stabilimento industriale, secondo le modalità previste dall'articolo 20 della legge e dall'art. 7 del presente regolamento. Per le immissioni di cui non siano fissati a norma del precedente art. 8 i limiti si applicano le disposizioni di cui all'art. 9, commi quarto, quinto e sesto.

Art. 11.

Disposizioni finali

11.1. Per gli impianti industriali ubicati in comuni che vengano inclusi per la prima volta in una delle zone « A » o « B » del territorio nazionale successivamente all'entrata in vigore del presente regolamento, si applicano le norme transitorie previste al Capo VI. Peraltro, i termini di cui all'art. 10, commi secondo, terzo, sesto e nono, decorrono dalla data di pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale* del decreto di inclusione del comune in una delle due zone.

11.2 Il Ministro per la sanità può impartire istruzioni sui criteri di scelta delle modalità e delle tecniche di rilevamento, dei valori massimi consentiti alle emissioni e dei relativi metodi di analisi.

11.3. Ferma l'applicazione dell'art. 650 del codice penale, alle violazioni delle norme del presente regolamento si applicano, quanto alle sanzioni, le disposizioni degli articoli 20, commi quarto e quinto, e 27, ultimo comma, della legge.

11.4. Ai fini del censimento di cui all'art. 27 della legge, i comandi provinciali dei vigili del fuoco, in collaborazione con le singole amministrazioni comunali, usufruiscono della documentazione di cui ai commi secondo e terzo dell'art. 10.

11.5. Il presente regolamento entra in vigore il novantesimo giorno successivo alla sua pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica.

APPENDICE N. 1

PRESCRIZIONI TECNICHE ED APPARECCHIATURE COMUNI A TUTTI I PRELEVAMENTI

1. — E' necessario che, durante tutto il periodo del prelevamento, sia la temperatura, che la pressione dell'aria esterna vengano rilevate con continuità mediante idonei strumenti registratori aventi errore di lettura non superiore a 0,5°C. Ottenute le curve di pressione e temperatura, calcolare i relativi valori medi ponderati, con i quali verrà riportato alle condizioni prescritte (25°C e 1013 millibar) il volume di aria prelevato durante il campionamento, dedotto dalla lettura del misuratore di volume.

Per eseguire tale correzione, utilizzare la seguente formula:

$$V = \frac{V' \cdot P \cdot 298}{1013\ (273 + t)}$$

dove:

V = volume di aria prelevato, riportato a 25°C e 1013 millibar;

V' = volume di aria prelevato letto dal misuratore di volume in m³;

P = pressione atmosferica media ponderata dedotta dai valori registrati durante tutto il periodo del prelievo, espressa in millibar;

t = temperatura dell'aria esterna media ponderata dei valori registrati durante tutto il periodo di prelievo, espressa in °C.

2. — Per ogni prelevamento verrà anche rilevato con continuità il grado di umidità dell'aria esterna mediante idoneo registratore, posto in prossimità dell'apparecchiatura di cui al punto 1, se non già incorporato in essa.

3. — E' necessario disporre dei dati relativi alla velocità e direzione del vento durante i prelevamenti. Tale rilevamento va fatto in coincidenza con il punto di prelevamento, mediante apparecchiatura registratrice continua o con più determinazioni istantanee intervallate uniformemente. Gli intervalli di lettura saranno di 10 min per i prelievi a 30 e 120 min, non inferiori a 1 ora per i prelievi a 8 ore e non inferiori a 2 ore per i prelievi a 24 ore.

4. — L'aspirazione dei campioni d'aria da analizzare viene attuata per mezzo di pompe meccaniche aspiranti azionate da motori elettrici. Le pompe devono essere in grado di funzionare continuativamente per periodi non inferiori a 8 giorni senza richiedere interventi manutentivi e conservando le caratteristiche funzionali richieste per il prelevamento, senza variazioni apprezzabili.

Le caratteristiche minime di portata e di depressione delle pompe sono indicate nei singoli metodi di prelevamento.

A ciascuna pompa aspirante deve essere annesso un dispositivo che consenta la regolazione a valori determinati della portata, in rapporto con una definita prevalenza. Il dispositivo non deve dare alcuna variazione della quantità di aria aspirata rispetto a quella espulsa dalla pompa.

Le pompe devono in ogni caso risultare sufficientemente resistenti agli effetti corrosivi degli agenti eventualmente presenti nell'aria.

5. — La misura del volume totale del campione di aria prelevato viene eseguita mediante contatori volumetrici a secco, funzionanti per portate fino ai valori citati nei singoli metodi, con possibilità di totalizzazione. E' necessario che l'approssimazione non sia inferiore al ± 4%. Anche i contatori devono risultare sufficientemente resistenti agli effetti corrosivi degli agenti eventualmente presenti nell'aria.

6. — La composizione della linea di prelevamento è indicata dettagliatamente per ogni metodo di analisi; la successione corretta dei componenti essenziali di essa è I) filtro o prefiltro (se richiesto), II) assorbitori (se richiesti), III) pompa aspirante con annesso regolatore di portata, IV) contatore volumetrico. L'elemento sensibile dello strumento registratore della temperatura di cui al punto 1) deve essere inserito nella linea di prelevamento in modo da poter registrare la temperatura dell'aria all'ingresso del contatore.

7. — Il controllo della portata dell'aria nel corso dei prelevamenti può essere fatto prendendo nota del volume di aria passato durante un tempo cronometrato. E' opportuno, nei prelievi di 24 ore, ripetere questo controllo a metà circa del prelevamento. Qualora la portata risulti ridotta, rispetto a quella iniziale, di più del 50% si deve provvedere al cambio del campionatore, frazionando il prelevamento totale in due periodi.

Per un facile aggiustamento e controllo delle condizioni di prelievo può risultare conveniente l'uso di un misuratore istantaneo di portata inserito stabilmente sulla linea di aspirazione.

8. — La misurazione del tempo di prelevamento, inteso come l'intervallo entro cui il campionatore è in aspirazione, va fatta con approssimazione pari almeno al 95%.

9. — Per i prelevamenti di polveri sospese da effettuare in zone di forti nebbie continuative, si devono osservare le precauzioni riportate nell'appendice n. 3 punto A2. I prelevamenti di polveri e gas eseguiti in coincidenza con precipitazioni atmosferiche, possono non essere rappresentativi delle reali immissioni.

10. — Gli apparecchi prelevatori devono essere posti in punti meteorologicamente rappresentativi scelti secondo i criteri di cui al comma 9.1. del regolamento.

APPENDICE N. 2

PRELEVAMENTO DI CAMPIONI MEDIANTE SOLUZIONI ASSORBENTI

1. — Alcuni campioni di inquinanti presenti nell'aria atmosferica possono essere raccolti mediante assorbimento da parte di idonee soluzioni reattive contenute entro dispositivi a gorgogliamento comunemente chiamati « gorgogliatori ».

I gorgogliatori devono essere costruiti con materiali che siano inattaccabili dagli agenti inquinanti ricercati e che non possano reagire con le soluzioni che attuano l'assorbimento, in modo tale che non avvengano interferenze con le successive determinazioni analitiche.

I gorgogliatori previsti per l'uso secondo i metodi d'analisi che seguono saranno in vetro rispondente ai requisiti anzidetti.

2. — I gorgogliatori possono avere una delle forme costruttive riportate schematicamente nella fig. 1; l'impiego della forma più idonea viene indicato nelle singole descrizioni dei metodi di determinazione che seguono.

Dato che le portate d'aspirazione dell'aria, specificate per ogni determinazione, sono comprese tra 0,1 e 4 litri/min, le dimensioni fissate nei disegni sono quelle più rispondenti alle diverse esigenze operative per l'assorbimento quantitativo dei diversi inquinanti, e per l'ottenimento di soluzioni d'assorbimento contenenti i campioni di inquinanti nelle concentrazioni necessarie all'applicazione dei procedimenti analitici, in maniera da evitare, quanto sia possibile, operazioni di concentrazione del campione.

3. — Le pompe aspiranti ed i contatori volumetrici devono corrispondere alle prescrizioni stabilite nell'appendice n. 1.

4. — Le connessioni tra i diversi componenti della linea di prelevamento devono essere attuate mediante tubazioni, raccordi e rubinetteria che non diano luogo ad assorbimento od alterazioni degli inquinanti. In generale rispondono a questo requisito il vetro neutro, l'acciaio inossidabile AISI 316, il teflon ed il PVC.

Inoltre devono essere prese precauzioni affinchè non avvengano condensazioni all'interno delle tubazioni che eventualmente si trovino a monte degli assorbitori.

Allo scopo di rendere minimi i fenomeni di assorbimento, desorbimento ed alterazioni degli inquinanti lungo le tubazioni, la lunghezza dei tronchi che precedono gli assorbitori deve essere la minima indispensabile e la velocità dell'aria non deve risultare in nessun punto inferiore a 1,5 m/sec.

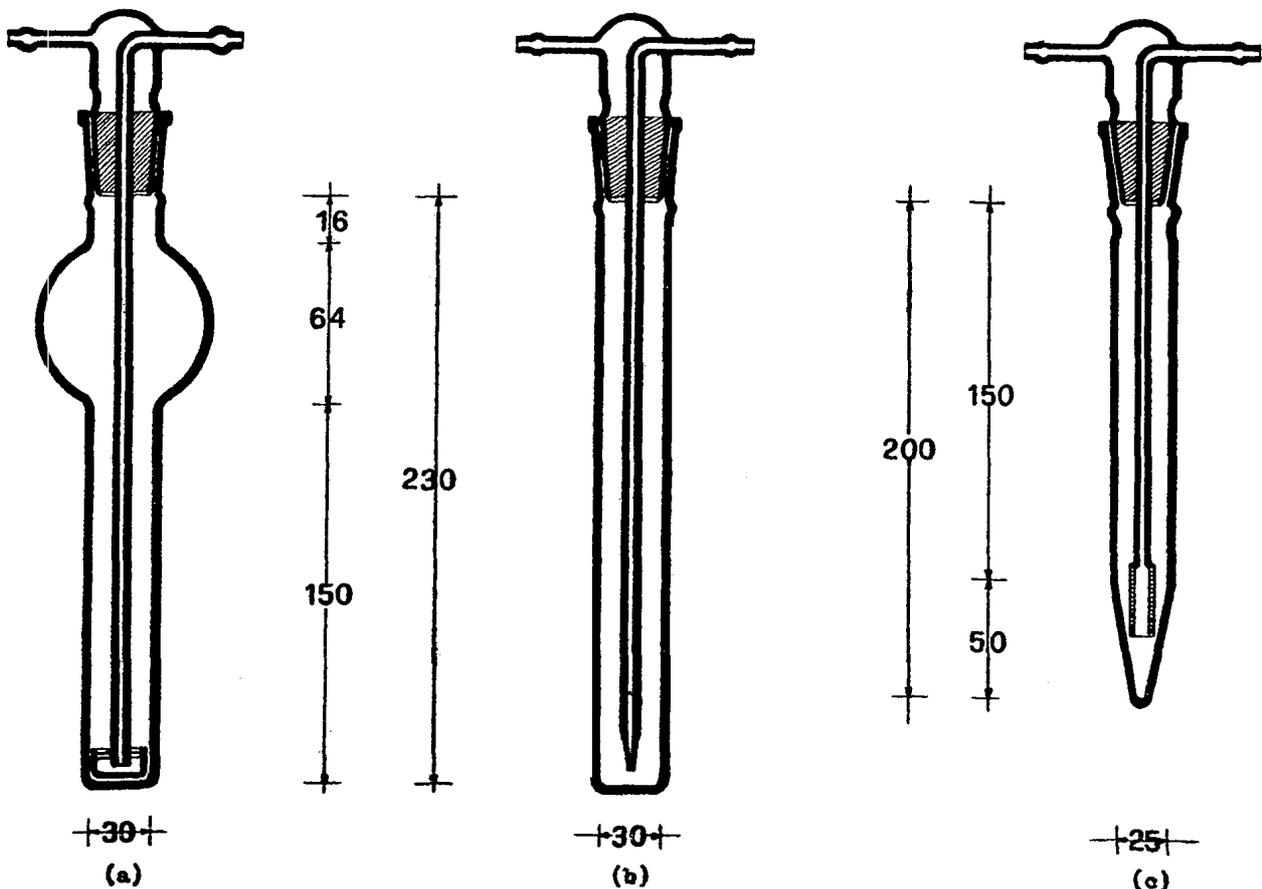
5. — Per la composizione della linea di prelevamento deve essere rispettata la successione corretta dei suoi componenti indicata nella appendice n. 1, punto 6.

6. — Il rilevamento delle condizioni dell'aria esterna e del tempo durante i periodi di prelievo di campioni va effettuato come prescritto ai punti 1, 2, 3 e 9 dell'appendice n. 1.

Fig. 1. — Assorbitori a gorgogliamento:

(*a*) gorgogliatore con diffusore (setto poroso, di vetro di porosità 60-70 μ) per prelievi lunghi;

(*b*) gorgogliatore semplice per prelievi lunghi;

(*c*) gorgogliatore con diffusore (setto poroso verticale di vetro di porosità 60-70 μ) per prelievi corti.

Appendice n. 2 — Fig. 1.

APPENDICE N. 3

DETERMINAZIONE DELLE POLVERI INERTI SOSPESE

Principio del metodo. Le polveri sospese vengono raccolte su filtri a membrana micropori; la determinazione va fatta per gravimetria e riferita al volume di aria filtrato, riportato alle condizioni di pressione e temperatura prescritte.

A. — APPARECCHIATURA

A1. — *Filtri a membrana.* Filtri cellulosici a membrana micropori di diametro 50 mm circa, aventi pori di diametro medio 0,8 μ. E' conveniente che le membrane non siano suscettibili di caricarsi elettrostaticamente.

A2. — *Supporto per filtrazione.* Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui è attraversato dalla corrente d'aria aspirata, da un apposito supporto di tipo analogo a quello illustrato nella fig. 2.

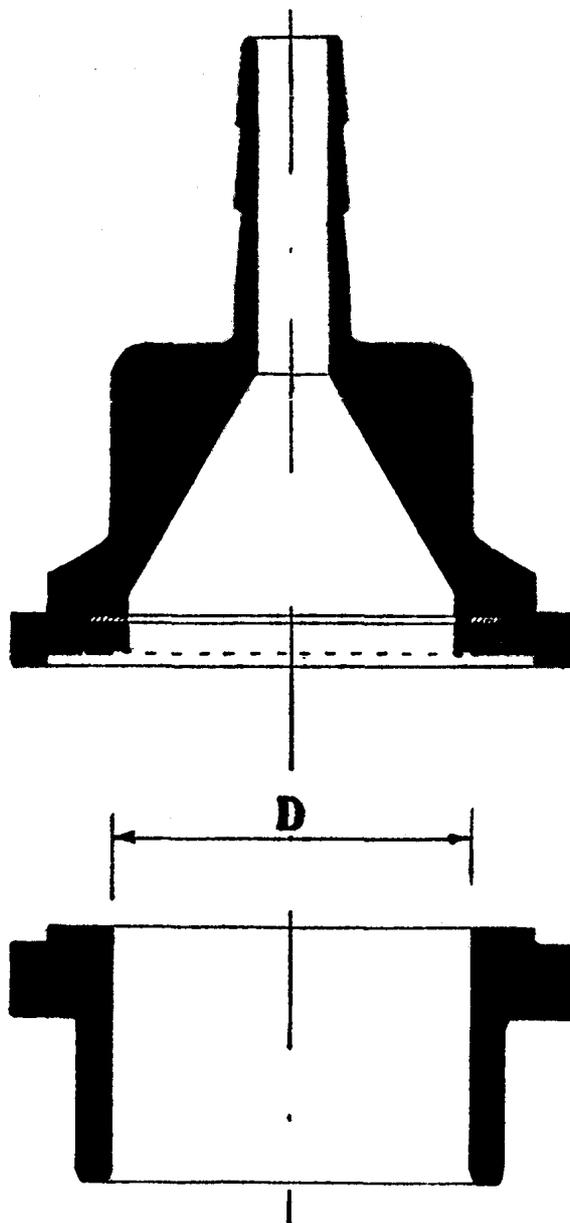
Il supporto deve essere costituito da materiale metallico resistente alle corrosioni in ogni sua parte e deve avere le superfici interne perfettamente liscie. Il diametro di passaggio, indicato con la lettera *D*, nella figura, deve essere di mm 36 ± 3.

Le due parti principali del supporto devono combaciare facendo pressione sulla parte periferica del filtro in modo da evitare qualunque trafilamento laterale di aria. A tale scopo le due parti devono risultare premute una contro l'altra per mezzo di un dispositivo di blocco (a vite, a molla ovvero ad incastro) non rappresentato nel disegno.

Il filtro deve essere sostenuto da una reticella perfettamente tesa o altro mezzo idoneo che impedisca ogni possibile avvallamento, anche in condizioni di intasamento e che sia anche esso perfettamente resistente alla corrosione.

Qualora la reticella venga sostenuta da un proprio anello o ghiera (opportuno per facilitare eventuali ricambi), una idonea guarnizione di tenuta deve essere inserita sotto di esso per evitare ogni possibile trafilamento.

Nel caso in cui debbano effettuarsi prelievi in presenza di valori di umidità atmosferica superiori allo 85%, può rendersi necessario il riscaldamento del filtro per evitare condensazioni indesiderabili: in tal caso un dispositivo riscaldatore elettrico deve avvolgere completamente le pareti laterali del supporto e deve essere in grado di mantenerne la temperatura ad almeno 10°C al di sopra del punto di rugiada.

A3. — *Pomba aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte all'appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 1,5 m³/h nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

Appendice n. 3 — Fig. 2 - *Supporto per filtrazione*

A4. — *Misuratore volumetrico.* Contatore a secco avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 1,5 m^3/h.

A5. — Attrezzature accessorie riportate nella appendice n. 1. punti 1, 2 e 3.

A6. — *Bilancia analitica* di sensibilità 0,02 mg.

A7. — *Stufa di laboratorio* con termoregolatore incorporato.

B. — DETERMINAZIONE

B1. — *Taratura dei filtri.* Si contrassegna al margine ogni filtro usando una penna a sfera e avendo cura di non oltrepassare 5 mm dal bordo esterno. I filtri contrassegnati vanno collocati su vetrini di orologio a bassa curvatura e mantenuti in stufa alla temperatura di 90-100°C per un periodo di 2 ore.

I filtri così condizionati vengono posti in essicatore e pesati sulla bilancia (A6.), adottando le normali precauzioni, con approssimazione ± 0,02 mg. I filtri così tarati vengono conservati appaiati in appositi contenitori.

B2. — *Prelevamento del campione.* La linea di prelevamento va montata con la seguente apparecchiatura, nell'ordine indicato; 1) supporto di filtrazione; 2) pompa aspirante con regolatore di portata; 3) se necessario trappola per eventuali vapori, prodotti dalla pompa, che potrebbero inquinare l'aria esterna, nella zona di prelievo; 4) termometro indicatore della temperatura della corrente d'aria in ingresso al contatore; 5) contatore volumetrico.

Si montano due filtri tarati appaiati nel supporto di filtrazione; nel filtro superiore si preleverà il campione, mentre quello inferiore funzionerà da controllo per eventuali variazioni della tara durante le operazioni di prelevamento. Per la determinazione della concentrazione di punta, si inizia la aspirazione con una portata compresa tra 20 e 25 litri/min e si continua il prelevamento per 120 min. Per la determinazione della concentrazione media delle 24 ore, si inizia l'aspirazione con una portata compresa tra 10 e 15 litri/min e si continua il prelevamento per 24 ore.

Completato il prelevamento, i due filtri appaiati vengono collocati nel contenitore e trasportati in laboratorio per l'essiccazione e la pesata che verranno eseguite con le stesse modalità descritte per la taratura del comma B1.

C. — CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DELLE PARTICELLE SOSPESE

La concentrazione ponderale Ps delle polveri sospese espressa in mg/m^3 (a 25°C e 1013 millibar), viene calcolata con la seguente formula:

$$Ps = \frac{\Delta Pc - \Delta Pb}{V}$$

dove:

Δ Pc è la differenza tra peso finale e peso iniziale del filtro contenente il campione, espressa in mg;

Δ Pb è la differenza tra peso finale e peso iniziale del filtro utilizzato come controllo, espressa in mg;

V è il volume di aria aspirato, espresso in m^3, dedotto dalla lettura del contatore volumetrico e riportato alle condizioni prescritte di pressione e temperatura (25°C e 1013 millibar).

C1. — L'approssimazione del metodo è del ± 20% per i prelievi di 120 min e di ± 10% per i prelievi di 24 ore.

APPENDICE N. 4

DETERMINAZIONE DEGLI OSSIDI DI ZOLFO

Principio del metodo. La determinaione degli ossidi di zolfo, intesi come somma delle concentrazioni della SO_2 e della SO_3 (o, più precisamente, dell'acido solforico immediatamente formatosi nell'aerosol per reazione della SO_3 con l'umidità atmosferica, nonchè degli eventuali solfati) va eseguita prelevando il campione d'aria in soluzione di perossido di idrogeno e determinando la concentrazione dello ione solfato nella soluzione ottenuta. Quest'ultima determinazione viene eseguita per turbidimetria, precipitando lo ione solfato come solfato di bario in condizioni rigorosamente standardizzate sì da assicurare una sufficiente riproducibilità. In alternativa e limitatamente alla determinazione della concentrazione media di 24 ore viene presentato anche un metodo titrimetrico per la determinazione dello ione solfato basato sulla titolazione di quest'ultimo per precipitazione con acetato di bario; la titolazione viene seguita mediante misura di conduttività.

Interferenze. Il metodo analitico è specifico per lo ione solfato al pH di precipitazione fissato nella presente tecnica operativa.

1. — PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE

1A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

1A1. — *Assorbitore a gorgogliamento.* Si usa un gorgogliatore del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*a*).

1A2. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 4 litri/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A3. — *Misuratore volumetrico.* Contatore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui all'appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 4 litri/min.

1A4. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice n. 1, punto 1, 2 e 3.

1A5. — *Bottiglie di polietilene,* della capacità di 100 cm^3 circa per il trasporto dei campioni in laboratorio.

1A6. — *Soluzione di assorbimento.* Diluire 20 cm^3 di perossido di idrogeno a 90-110 volumi a due litri con acqua distillata, portando il pH della soluzione a circa 7 prima di completare la diluizione. La soluzione, se conservata in luogo fresco e al riparo della luce, è stabile per un mese.

1B. — *Metodo di prelevamento del campione.*

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni generali ed osservazioni riportate nelle appendici n. 1 e n. 2; il campione va prelevato in un gorgogliatore (1A1), posto all'inizio di tale linea, nel quale si introducono 50,0 cm^3 di soluzione di assorbimento 1A6, *a*) per la determinazione della concentrazione di punta, aspirare l'aria regolando la portata a 4 litri/min per la durata di 30 min, *b*) per la determinazione della concentrazione media, aspirare l'aria regolando la portata a 0,5 litri/min per la durata di 24 ore.

Finito il prelevamento, trasferire quantitativamente il liquido di assorbimento nell'apposito contenitore 1A5.

2. — DETERMINAZIONE DELLO IONE SOLFATO CON METODO TURBIDIMETRICO

2A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

2A1. — *Spettrofotometro* per letture di assorbanza a 420 $m\mu$ con celle di almeno 10 mm di percorso ottico, (preferibilmente da 40 mm).

2A2. — *Cronometro.*

2A3. — *Misurino di capacità.* Piccolo cucchiaio in vetro della capacità di 0,3 cm^3 per la misurazione approssimativa del cloruro di bario solido.

2A4. — *Agitatore magnetico.* Agitatore magnetico con regolazione della velocità di agitazione.

2A5. — *Soluzione condizionante.* Disciogliere 5 g di cloruro di sodio (NaCl) in 50 cm di acqua distillata. Introdurre la soluzione in un matraccio tarato da 500 cm^3. Preparare in un cilindro da 500 cm^3 una miscela di 150 cm^3 di glicerina e 300 cm^3 di alcool etilico al 95%. Aggiungere circa 400 cm^3 della miscela glicerina-alcool alla soluzione salina contenuta nel matraccio, agitare e aggiungere 40 cm^3 di acido cloridrico concentrato (d = 1,19). Agitare bene e portare a volume con la quantità necessaria di miscela glicerina-alcool.

2A6. — *Cloruro di bario.* Cloruro di bario solido, puro p.a. ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$); usare cristalli che passino per un vaglio da 62 a 140 maglie per cm^2 (20-30 mesh).

2A7. — *Soluzione standard di ione solfato:* Disciogliere 0,1812 g di solfato di potassio anidro (K_2SO_4, essiccato in stufa se necessario) in acqua distillata portando il volume a 1 litro. La soluzione contiene 100 μg di $SO_4^{=}$ per ogni cm³.

2A8. — *Soluzione standard diluita di ione solfato:* Diluire 100 cm³ della soluzione 2A7 a 500 cm³ con acqua distillata. La soluzione contiene 20 μg di $SO_4^{=}$ per ogni cm³.

2B. — *Procedimento.*

2B1. — Il liquido di assorbimento contenente il campione di 30 min si concentra in capsula di platino sotto lampada di quarzo fino ad un volume di circa 20 cm³; il liquido concentrato si trasferisce quantitativamente in un matraccio tarato da 25 cm³ e si porta a volume con acqua distillata.

Il liquido di assorbimento contenente il campione di 24 ore si trasferisce in un matraccio tarato da 50 cm³ e si porta a volume con acqua distillata. Le soluzioni campione portate a volume devono essere limpide; se necessario, separare per filtrazione eventuali sostanze sospese.

2B2. — La determinazione analitica dei solfati viene eseguita sul totale del campione di 30 min concentrato come indicato in 2B1, e su una aliquota di 25 cm³ del campione di 24 ore portato a volume come indicato in 2B1.

2B3. — Collocare 25 cm³ della soluzione campione in un beaker da 50 cm³, aggiungere 1,00 cm³ di soluzione condizionante 2A5 con una pipetta da 1 cm³, introdurre il magnete dell'agitatore nella soluzione (v. nota 1) e iniziare l'agitazione mediante l'agitatore magnetico fissando la velocità di agitazione al valore massimo che non provochi perdite di liquido. La velocità di agitazione non è critica, ma deve essere esattamente la stessa per il campione da determinare e per le soluzioni a titolo noto usate per la costruzione della curva di taratura. Aggiungere il quantitativo di cloruro di bario (2A6) contenuto nell'apposito misurino (2A3) iniziando immediatamente la misurazione del tempo di agitazione con il cronometro. Dopo 1 minuto, sospendere la agitazione e trasferire il liquido in una cella spettrofotometrica di almeno 10 mm di percorso ottico (preferibilmente da 40 mm). Dopo 30 minuti dalla fine della agitazione, leggere l'assorbanza della sospensione a 420 mμ contro acqua distillata (v. nota 2). In base alla curva di taratura preparata come indicato in 2B4, dedurre i μg di $SO_4^{=}$ presente nei 25 cm³ di soluzione usati per la determinazione (v. nota 3).

2B4. — Preparare, per opportune diluizioni della soluzione standard 2A8, una serie di soluzioni a titolo noto di $SO_4^{=}$ contenenti tra 20 e 500 μg di $SO_4^{=}$ in 25 cm³. Sottoporre sia le soluzioni a titolo noto che un bianco costituito da 25 cm³ di soluzione di assorbimento 1A6, a tutte le operazioni analitiche descritte in 2B3. Costruire la curva di taratura rappresentando in ordinate i valori delle assorbanze ed in ascisse le relative concentrazioni di $SO_4^{=}$, espresse in μg per 25 cm³

2C. — *Calcolo della concentrazione degli ossidi di zolfo nell'aria.*

2C1. — La concentrazione degli ossidi dello zolfo nell'aria ($C_{oss.S}$), espressi come SO_2, in mg per m³ d'aria, si calcola con le seguenti formule:

a) per la determinazione della concentrazione di punta,

$$C_{oss.S} = \frac{L_c - L_b}{V \cdot 1500}$$

b) per la determinazione della concentrazione media di 24 ore,

$$C_{oss.S} = \frac{L_c - L_b}{V \cdot 750}$$

dove:

L_c è la lettura dei μg di $SO_4^{=}$ contenuti nei 25 cm³ di soluzione campione, dedotta dalla curva di taratura,

L_b è la lettura dei μg di $SO_4^{=}$ corrispondenti al bianco, dedotta dalla curva di taratura,

V è il volume d'aria prelevato, in Nm³.

2C2. — Il metodo esposto consente la determinazione di concentrazioni di $SO_4^{=}$ comprese tra 20 e 500 μg in 25 cm³ di soluzione con un errore del 12 %.

3. — DETERMINAZIONE DELLO IONE SOLFATO CON METODO TITRIMETRICO

Il metodo di seguito descritto è applicabile alla determinazione dello ione solfato limitatamente alle soluzioni di assorbimento contenenti campioni di 24 ore.

3A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

3A1. — *Conduttimetro.* Conduttimetro a lettura diretta con relativa cella conduttimetrica.

3A2. — *Agitatore magnetico.* Agitatore magnetico con regolazione della velocità di agitazione.

3A3. — *Microburetta.*

3A4. — *Soluzione titolante di acetato di bario.* Soluzione 0,004N di acetato di bario. Disciogliere 0,510 g di Ba $(CH_3COO)_2$ in acqua distillata e diluire a 1 litro.

3B. — *Procedimento.*

3B1. — Prelevare 20 cm³ della soluzione di assorbimento contenente il campione, concentrata e portata a volume come indicato in 2B1, e introdurli in un beaker da 200 cm³. Aggiungere 80 cm³ di alcool etilico o propilico. Collocare il beaker sulla piastra dell'agitatore magnetico e introdurre la cella conduttimetrica finchè gli elettrodi siano completamente immersi nella soluzione, ad una distanza dal fondo del recipiente che consenta una efficiente agitazione.

3B2. — Iniziare la titolazione aggiungendo da una microburetta la soluzione 3A4, misurando la conducibilità della soluzione dopo ogni aggiunta. Dall'inizio della titolazione fino al punto di equivalenza, la sostituzione dello ione solfato con lo ione acetato, meno mobile, fa diminuire leggermente la conducibilità della soluzione. Superato il punto di equivalenza, un'ulteriore aggiunta di soluzione titolante provoca un rapido aumento della conducibilità.

Costruire una curva riportando i valori di conduttanza espressi in micromhos in funzione del volume di reattivo aggiunto: tale curva risulterà costituita da due tratti rettilinei che si intersecano in corrispondenza con il punto finale della titolazione.

Leggere sulle ascisse il volume di soluzione 3A4 impiegato per la titolazione.

3C. — *Calcolo della concentrazione degli ossidi di zolfo nell'aria.*

3C1. — La concentrazione degli ossidi di zolfo ($C_{oss.S}$) nel campione di aria di 24 ore, espresso come SO_2, in mg per m³ d'aria, si calcola con la seguente formula:

$$C_{oss.S} = \frac{L \cdot N\,(32 \times 50)}{v_m \cdot V}$$

dove:

L è il volume in cm³ di soluzione 3A4 impiegato nella titolazione;

N è la normalità della soluzione titolante;

v_m è il volume di soluzione di assorbimento contenente il campione usato per la determinazione, espresso in cm³;

V è il volume di aria prelevato in Nm³.

3C2. — Il metodo ha un limite di rilevabilità di circa 20 μg di ione solfato nell'aliquota di 20 cm³ di soluzione assorbente contenente il campione sottoposto ad analisi. L'approssimazione del metodo titrimetrico è di circa ± 10 % per concentrazioni di ione solfato maggiori di 60 μg nella soluzione del campione.

Nota 1. Se si usano diversi magneti nelle singole determinazioni, essi devono essere di uguale forma e grandezza.

Nota 2. Il tempo di lettura (30 min) ha una tolleranza di ± 5 min. La temperatura di precipitazione e di lettura può variare tra i 20 e 30° C senza influire sui valori delle assorbanze.

Nota 3. E' necessario, per ogni serie di determinazioni, ripetere un punto della curva di taratura; spostamenti di questa ultima dell'ordine del 5 % possono avverarsi tra diverse serie di analisi.

APPENDICE N. 4 (*bis*)

DETERMINAZIONE DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA

Principio del metodo. Il metodo è basato sull'assorbimento della SO_2 in una soluzione di tetracloromercurato di sodio, con cui la SO_2 reagisce per formare lo ione complesso diclorosolfitomercurato non volatile.

L'aggiunta di aldeide formica e di soluzione acida di pararosanilina alla soluzione contenente il suddetto ione complesso porta alla formazione dell'acido pararosanilin-metilsolfonico, di colore rosso purpureo.

L'intensità del colore ottenuto, misurata spettrofotometricamente a 560 mμ, può essere messa direttamente in rapporto con la concentrazione di anidride solforosa nella soluzione di assorbimento sottoposta all'analisi.

Interferenze. L'acido solforico e i solfati non interferiscono, non è stata sperimentalmente accertata interferenza da SO_3, che presumibilmente viene idratata a H_2SO_4 nella soluzione di assorbimento.

L'eventuale interferenza dei metalli pesanti, e in special modo dei sali di ferro, che potrebbero ossidare il complesso diclorosolfitomercurato durante le operazioni di prelevamento del campione, viene eliminata dall'aggiunta di un agente chelante (acido etilenediamminotetracetico) alla soluzione di assorbimento.

L'ozono ed il biossido di azoto interferiscono nella determinazione causando errori per difetto quando siano presenti, nel campione d'aria prelevata, in concentrazioni maggiori di quelle della SO_2. L'interferenza del biossido di azoto può essere eliminata dall'aggiunta di acido solfammico eseguita con le modalità descritte nel metodo analitico presentato. Per quanto riguarda l'ozono, esso non viene fissato dalla soluzione di assorbimento, ma vi rimane in piccole concentrazioni come ozono residuo. Data la instabilità dello ozono nelle soluzioni acquose è sufficiente lasciare trascorrere un tempo minimo di 20 min tra la fine dell'assorbimento e la liberazione della SO_2 dal complesso, attuata con l'aggiunta dei reattivi, perchè l'ozono presente sia in pratica totalmente decomposto.

Il solfuro di idrogeno, i mercaptani e i composti tiolici formano precipitati in contatto con la soluzione di assorbimento; tali precipitati debbono essere separati dalla soluzione per centrifugazione prima di iniziare la determinazione analitica.

1. — PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE

1A. — *Reattivi ed apparecchiatura.*

1A1. — *Assorbitori a gorgogliamento.* Gorgogliatori del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*a*) e 1 (*c*).

1A2. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 1 litro/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A3. — *Misuratore volumetrico.* Contatore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui all'appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 1 litro/min.

1A4. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice n. 1, punto 1, 2 e 3.

1A5. — *Bottiglie di polietilene,* nella capacità di 100 cm^3 circa per il trasporto dei campioni in laboratorio.

1A6. — *Soluzione di agente chelante.* Disciogliere in acqua bidistillata 0,05 g di etilenediammino tetracetato bisodico diidrato (EDTA) portando il volume a 1 litro. Conservata in bottiglia di plastica, la soluzione è stabile un anno.

1A7. — *Soluzione di assorbimento* (sodio tetracloromercurato 0,1M). Disciogliere 27,2 g di cloruro mercurico ($HgCl_2$) e 11,7 g di cloruro sodico (NaCl) in acqua bidistillata, aggiungere 5 cm^3 di soluzione 1A6 e portare il volume a 1 litro. La soluzione è stabile per almeno 2 mesi a temperatura ambiente.

Attenzione! La soluzione è molto velenosa.

1B. — *Metodo di prelevamento del campione.*

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni generali ed osservazioni riportate nelle appendici n. 1 e n. 2; il campione va prelevato in un gorgogliatore posto allo inizio di tale linea (v. nota 1); *a*) per la determinazione della concentrazione di punta, usare un gorgogliatore del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*c*), contenente 25,0 cm^3 di soluzione assorbente 1A7, ed aspirare l'aria regolando il flusso a circa 1 litro/min, continuando il prelevamento per 30 min; *b*) per la determinazione della concentrazione media, usare un gorgogliatore del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*a*) contenente 50,0 cm^3 di soluzione assorbente 1A7 ed iniziare la aspirazione regolando il flusso a circa 0,2 litro/min, continuando il prelevamento per 24 ore (v. nota 2).

Finito ogni prelevamento trasferire quantitativamente il liquido nell'apposito contenitore 1A5.

2. — DETERMINAZIONE DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA

2A. — *Reattivi ed apparecchiatura.*

2A1. — *Spettrofotometro,* per letture di assorbanza a 560 mμ.

2A2. — *Soluzione madre di cloridrato di pararosanilina* (v. nota 3).

Disciogliere 0,200 g di cloridrato di pararosanilina in 50 cm^3 di metanolo, portando a volume di 100 cm^3 con acqua bidistillata. La soluzione è stabile per 3 mesi se conservata al buio in cella frigorifera.

2A3. — *Soluzione reattivo di cloridrato di pararosanilina.* In un matraccio tarato da 100 cm^3 introdurre 20 cm^3 di soluzione madre 2A2, aggiungere 6 cm^3 di acido cloridrico concentrato ($d=1{,}19$), agitare e lasciare in contatto per 5 min; trascorso tale periodo di tempo diluire a 100,0 cm^3 con acqua bidistillata. La soluzione può essere conservata per una settimana a temperatura ambiente oppure per 15 giorni, se mantenuta in cella frigorifera.

2A4. — *Soluzione di acido solfammico.* Disciogliere 1,2 g di acido solfammico (NH_2SO_3H) in 100 cm^3 di acqua bidistillata. La soluzione è stabile per alcuni giorni.

2A5. — *Soluzione di formaldeide allo 0,2 %.* Diluire 1,0 cm^3 di formaldeide al 40 % a 200 cm^3 con acqua bidistillata; la soluzione è instabile e deve essere preparata al momento dell'uso.

2A6. — *Soluzione di formaldeide-acido solfammico.* Diluire 1,0 cm^3 di formaldeide al 40 % a 100 cm^3 con acqua bidistillata. Prelevare una aliquota di questa soluzione e diluirla con un uguale volume di soluzione di acido solfammico (2A4). La soluzione ottenuta è instabile e deve essere preparata al momento dell'uso.

2A7. — *Soluzione madre di sodio disolfito.* Disciogliere 0,4 g di sodio disolfito (metabisolfito) p. a. ($Na_2S_2O_5$) in acqua bidistillata su vetro, recentemente bollita e raffreddata, e portare il volume a 1 litro.

La soluzione dovrebbe avere una concentrazione di circa 265 μg di SO_2 per cm^3; si standardizza mediante titolazione iodometrica (v. nota 4).

La standardizzazione della soluzione madre va ripetuta ogni volta che si deve preparare una curva di taratura.

2A8. — *Soluzione standard di sodio disolfito.* Calcolare in base alla concentrazione reale di SO_2 nella soluzione madre il volume di questa ultima che contiene 2 mg di SO_2, misurare esattamente tale volume e diluirlo a 1 litro con soluzione di assorbimento 1A7. La soluzione standard non deve essere conservata per più di 5 giorni.

2B. — *Procedimento.*

2B1. — Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di sodio disolfito diluendo opportunamente volumi noti della soluzione 2A7 con soluzione di assorbimento 1A7, in maniera da ottenere una serie di campioni contenenti quantitativi di SO_2 compresi tra 0 e 20 μg per 10,0 cm^3. Introdurre 10,0 cm^3 di ogni soluzione a titolo noto in una serie di tubi da 25 cm^3 con tappo smerigliato. Addizionare ad ogni campione 1,0 cm^3 di soluzione di formaldeide 2A5 e, dopo 5 minuti, 1,0 cm^3 di soluzione di reattivo di pararosanilina 2A3; agitare bene e, dopo 30 minuti, leggere l'assorbanza allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 560 mμ, usando come liquido di riferimento il campione privo di SO_2 (bianco). Leggere anche la assorbanza del bianco usando come liquido di riferimento acqua bidistillata e registrare questo valore per ogni curva di taratura.

Costruire la curva di taratura riportando in ordinate i valori delle assorbanze ed in ascisse i quantitativi di SO_2, in μg, contenuti nei 10 cm^3 di soluzione a titolo noto. La funzione è lineare entro l'ambito delle concentrazioni suriportate; le assorbanze dei campioni a titolo noto sono stabili per 1 ora, entro l'intervallo di temperatura da 11° C a 30° C.

2B2. — Trasferire la soluzione di assorbimento contenente il campione in un matraccio tarato da 25,0 cm^3 oppure da 50,0 cm^3, a seconda si tratti rispettivamente di un campione di 30 min o di 12 ore (v. nota 5), e riportare il volume al valore iniziale con acqua bidistillata. La determinazione va eseguita non prima di 20 min dalla fine del prelevamento.

I campioni possono essere conservati per alcuni giorni prima della determinazione, tenendo però presente che è stata accertata una diminuzione di circa l'1 % della concentrazione di SO_2 nel liquido di assorbimento contenente il campione per ogni giorno di conservazione.

2B3. — Preparare un bianco come indicato in 2B1 e leggere la relativa assorbanza contro acqua distillata. Confrontare questo valore con quello registrato per il bianco al momento della preparazione della curva di taratura. Differenze di oltre il 10 % tra i due valori costituiscono indice di contaminazione dell'acqua bidistillata o dei reattivi, oppure decomposizione di questi ultimi, nel qual caso i reattivi devono essere di nuovo preparati.

2B4. — Prelevare 10,0 cm^3 della soluzione di assorbimento contenente il campione, portata a volume come indicato in 2B2 (oppure una aliquota diluita a 10,0 cm^3 con soluzione di assorbimento 1A7) e introdurlo in un tubo da 25 cm^3 con tappo smerigliato; aggiungere 1 cm^3 della soluzione formaldeide-acido solfammico 2A6. Dopo 5 minuti, aggiungere 1 cm^3 della soluzione reattivo 2A3, agitare bene e, dopo 30 minuti, leggere l'assorbanza a 560 $m\mu$ contro il bianco. Dalla curva di taratura ricavare i μg di SO_2 presenti nella aliquota di 10 cm^3 di soluzione contenente il campione analizzato.

2C. — *Calcolo della concentrazione di SO_2 nell'aria.*

2C1. — Il calcolo della concentrazione di SO_2 (C_{SO_2}), espressa come SO_2 in mg. per m^3 di aria, viene eseguito applicando la seguente formula:

$$C_{SO_2} = \frac{L \cdot v_{ct} \cdot 10^{-3}}{v_m \cdot V}$$

dove:

L è la lettura del quantitativo, in μg, di SO_2 contenuto nel volume v_m di soluzione di assorbimento contenente il campione usato nella determinazione;

v_{ct} è il volume totale al quale è stata portata la soluzione di assorbimento contenente il campione (25 per la concentrazione di punta e 50 per quella media di 12 ore), espresso in cm^3;

v_m è il volume di soluzione di assorbimento contenente il campione usato per la determinazione spettrofotometrica, espressa in cm^3;

V è il volume di aria prelevato, in Nm^3.

2C2. — Il metodo descritto consente la determinazione di quantitativi di SO_2 compresi tra 2 e 20 μg in 10 cm^3 di soluzione di assorbimento con approssimazione complessiva (metodo analitico ed efficenza di campionamento) del ± 10 %.

Nota 1. E' opportuno proteggere la soluzione di assorbimento contenente il campione dalla luce solare diretta, sia durante che dopo il prelevamento, avvolgendo l'assorbitore stesso in un foglio di alluminio o in qualsiasi altro materiale idoneo, meglio sistemando l'assorbitore entro una scatola nera.

Nota 2. E' stata sperimentalmente dimostrata una efficenza di campionamento pari al 99,3 % della SO_2 contenuta nell'aria, in prelevamenti effettuati su sodiotetracloromercurato 0,1M, regolando il flusso dell'aria a 0,19 litri/min.

Nota. 3. Il prodotto (cloridrato di pararosanilina) usato nella preparazione della soluzione madre di pararosanilina deve avere una purezza superiore al 95 % e presentare un massimo di assorbimento a 543-544 $m\mu$. Questo requisito è indispensabile alla sensibilità e riproducibilità del presente metodo. Per controllare la qualità del prodotto si procede a prepararne una soluzione in acqua distillata di concentrazione pari a 50 mg/litro. Su questa soluzione si determina il massimo di assorbimento.

Prodotti che non rispondano a questa esigenza devono essere scartati oppure purificati per successive estrazioni con 1-butanolo in mezzo acido (HCl).

Nota 4. Operare nel modo seguente: a 20,0 cm^3 di soluzione di iodio 0,01 N contenuti in una beuta, aggiungere circa 50 cm^3 di acqua bidistillata e quindi 10,0 cm^3 di soluzione 2A7. Titolare con soluzione di sodio tiosolfato 0,01 N fino a viraggio dello indicatore (salda d'amido). Ripetere la standardizzazione e calcolare la concentrazione di SO_2 nella soluzione madre, espressa in μg per cm^3, dalla media dei due valori ottenuti.

Nota 5. Se la soluzione assorbente presenta un precipitato dovuto alla presenza di solfuro di idrogeno, mercaptani, composti tiolici, o altre cause nel campione di aria prelevato, tale precipitato deve essere separato per filtrazione o centrifugazione prima di procedere alla analisi.

APPENDICE N. 5

DETERMINAZIONE DEL CLORO

Principio del metodo. Il cloro presente nell'aria viene prelevato per gorgogliamento in soluzione diluita di idrossido di sodio, con la quale forma quantità equivalenti di ione cloruro e di ione ipoclorito. Quando la soluzione di assorbimento contenente il campione viene successivamente acidificata, la reazione si inverte rigenerandosi il cloro libero che viene determinato colorimetricamente per reazione con ortotolidina.

Nondimeno, lo ione ipoclorito formatosi durante il prelevamento può lentamente decomporsi anche in ambiente basico dando luogo a ione cloruro ed ossigeno; tale decomposizione porterà ad una valutazione errata per difetto della successiva reazione colorimetrica qualora questa ultima non venga eseguita il più presto possibile dopo la fine del prelevamento. La instabilità delle soluzioni di ipoclorito è particolarmente marcata nell'ambito delle concentrazioni ottenute durante i prelevamenti di campioni di aria; tale instabilità limita perciò sia la portata dell'aria durante il prelievo, sia la durata del prelievo stesso, che è consigliabile non prolungare oltre i 30 min.

La misurazione del colore ottenuto dalla reazione si fa per confronto visivo con una serie di campioni standard permanenti preparati come indicato nel metodo (v. nota 1).

Interferenze. Interferiscono con la reazione colorimetrica gli ossidi di azoto, i composti ferrici e manganici ed i nitrati, quando presenti nella soluzione di assorbimento in concentrazioni superiori rispettivamente a 0,10 mg/l di azoto da nitriti, 0,3 mg/l di ioni ferrici e 0,01 mg/l di ione manganico. Lo ione NH_4^+ e le sostanze riducenti in genere interferiscono.

1. — PRELEVAMENTI DEL CAMPIONE

1A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

1A1. — *Assorbitori a gorgogliamento.* Vengono usati assorbitori a gorgogliamento del tipo illustrato nella appendice n. 2, fig. 1 (*c*).

1A2. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 250 cm^3/min.

1A3. — *Misuratore volumetrico.* Contatore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 250 cm^3/min.

1A4. — *Attrezzature accessorie,* riportate nell'appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

1A5. — *Soluzione di assorbimento.* Soluzione di idrossido di sodio 0,0125 N circa. Sciogliere 0,50 g di NaOH in acqua distillata 1A6 portando il volume a 1 litro.

1A6. — *Acqua distillata esente da domanda di cloro.* Usare acqua bidistillata esente da nitriti ed ammoniaca. Se l'acqua distillata contiene sostanze riducenti, trattare con soluzione di cloro in quantità tale da lasciare una concentrazione di cloro residuo iniziale di 1 mg/l. Lasciare l'acqua clorata durante 24 ore e quindi esporla alla luce solare diretta finchè tutto il cloro libero residuo venga eliminato.

1B. — *Metodo di prelevamento del campione.*

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni generali ed osservazioni riportate nelle appendici n. 1 e n. 2. Il campione va prelevato in un gorgogliatore (1A1) posto allo inizio di tale linea, contenente 25 cm^3 di soluzione assorbente (1A5). Il gorgogliatore deve essere protetto dalla luce introducendolo in una apposita scatola nera.

Iniziare l'aspirazione dell'aria regolando la portata a circa 250 cm^3/min e continuare il prelevamento per 30 min.

2. — DETERMINAZIONE COLORIMETRICA DEL CLORO

La determinazione colorimetrica va eseguita il più presto possibile dopo la fine del prelevamento, la scatola nera contenente il gorgogliatore viene portata in luogo al riparo dalla luce solare diretta per l'esecuzione delle operazioni analitiche.

2A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

2A1. — *Fonte luminosa per il confronto dei colori.* Il confronto dei colori non deve mai essere eseguito alla luce solare diretta; le soluzioni colorate vanno confrontate osservandole dall'alto in basso contro una superficie bianca illuminata da luce di giorno o, meglio, contro una superficie bianca illuminata per riflessione con una lampada fluorescente a « luce di giorno »

2A2. — *Tubi Nessler.* Tubi Nessler con contrassegno di volume a 25 cm³; l'altezza del contrassegno rispetto al fondo del tubo deve essere uguale per tutti i tubi, con uno scarto massimo del 3 %.

2A3. — *Soluzione tampone fosfato* 0,5 M. Essiccare per 15-20 ore in stufa a 105-110° C i prodotti in seguito indicati, prima di eseguire le pesate; conservare i prodotti in essiccatore. Pesare 22,86 g di Na_2HPO_4 e 46,16 g di KH_2PO_4 e discioglierli insieme in acqua distillata (1A6) portando il volume ad 1 litro. Lasciare la soluzione in riposo alcuni giorni per osservare se si forma un precipitato; in questo ultimo caso filtrare.

2A4. — *Soluzione di tampone fosfato* 0,1 M. La soluzione tampone a pH 6,45 si prepara diluendo 200 cm³ di soluzione 2A3 a 1 litro con acqua distillata 1A6.

2A5. — *Soluzione cromato-bicromato per la preparazione degli standards permanenti.* Disciogliere 0,155 g di potassio bicromato ($K_2Cr_2O_7$) e 0,465 g di potassio cromato (K_2CrO_4) nella soluzione tampone 2A4, portando il volume a 1 litro con la stessa soluzione tampone. La soluzione ottenuta ha un colore corrispondente a quello prodotto da 1 mg/l di cloro quando si esegue la reazione con la ortotolidina ed il corrispondente confronto dei colori come indicato in 2B.

2A6. — *Reattivo ortotolidina.* Disciogliere 1,35 g di di-cloridrato di ortotolidina (3,3'-dimetilbenzidina) in 500 cm³ di acqua distillata 1A6. Aggiungere la soluzione ottenuta ad una miscela di 350 cm³ di acqua distillata e 150 cm³ di acido cloridrico concentrato, agitando continuamente. La soluzione di ortotolidina deve essere conservata a temperatura ambiente ed al riparo dalla luce solare diretta (in bottiglia oscura); non deve venire a contatto con tappi di gomma. La soluzione è stabile per 6 mesi. A temperatura di circa 0° C la soluzione precipita ortotolidina e deve essere scartata.

2B. — *Procedimento.*

2B1. — Preparare la serie di standards permanenti prelevando i volumi di soluzione 2A5 indicati nella tabella, collocandoli in una serie di tubi Nessler (2A2) e portandoli a volume di 25 cm³ con soluzione tampone 2A4. Contrassegnare ogni tubo indicando la concentrazione di cloro corrispondente alla colorazione ottenuta, ricavata dalla stessa tabella. I tubi contenenti gli standars permanenti devono essere protetti dalla polvere e dalla evaporazione coprendoli con dischi di vetro bianco dello stesso diametro incollati ai bordi dei tubi con collodio, balsamo del Canada o qualsiasi altro materiale simile, che verrà applicato in alcuni punti del bordo stesso del tubo con pennello di pelo di cammello. Dopo che il vetro è stato così fissato, la chiusura viene rinforzata applicando lateralmente altro materiale incollante finchè la chiusura sia completa. Gli standards possono essere così conservati per lunghi periodi di tempo, dovendo essere scartati soltanto quando si osservi la comparsa di una eventuale torbidità.

Cloro (mg/l)	Soluzione 2A5 (cm³)	Cloro (mg/l)	Soluzione 2A5 (cm³)
0,01	0,25	0,20	5,00
0,02	0,50	0,25	6,25
0,04	1,00	0,30	7,50
0,06	1,50	0,35	8,75
0,08	2,00	0,40	10,00
0,10	2,50	0,45	11,25
0,15	3,75	0,50	12,50

2B2. — Pipettare 1,25 cm³ di reattivo ortotolidina 2A6 in un tubo di Nessler (2A2), aggiungere nello stesso tubo la soluzione di assorbimento contenente il campione trasferendola direttamente dall'assorbitore al tubo Nessler, fino a portare il volume totale a 25 cm³. Mescolare leggermente con una bacchetta di vetro. Se la temperatura del campione è inferiore a 20° C, immergere il tubo immediatamente dopo l'aggiunta del campione in un bagno termostatico a 20-22° C. Dopo 3 min di reazione, confrontare il colore con gli standards permanenti e calcolare per interpolazione la concentrazione di cloro nella soluzione di assorbimento contenente il campione, espressa in mg/litro di soluzione.

2C. — *Calcolo della concentrazione di cloro nell'aria.*

2C1. — Il calcolo della concentrazione C_{Cl_2} del cloro presente nel campione di aria prelevato (espressa in mg di cloro per m³ di aria), si esegue applicando la seguente formula:

$$C_{Cl_2} = \frac{L}{40 \cdot V}$$

dove:

L è la lettura della concentrazione di cloro nella soluzione di assorbimento analizzata, espressa in mg di cloro per litro di soluzione;

V è il volume di aria prelevato, espresso in Nm³.

2C2. — La determinazione colorimetrica dà buoni risultati, ma la imprecisione derivante dal prelevamento del campione (instabilità del campione stesso) aumenta l'errore del metodo, la cui approssimazione è valutata in ±15 % per concentrazioni di cloro nell'ambito da 0,35 a 1,8 mg di cloro in 1 m³ di aria. Per concentrazioni più basse l'errore è maggiore.

Nota: 1. Gli standards permanenti, preparati come indicato nel presente metodo permettono un accurato confronto visivo e hanno colorazioni praticamente uguali a quelle ottenute con soluzioni a titolo noto di ipoclorito per reazione con ortotolidina quando tale reazione viene eseguita a pH uguale o minore di 1,3 e quando il rapporto ortotolidina-cloro è almeno di 3:1. La valutazione dei colori ottenuti può essere eseguita allo spettrofotometro a lunghezza d'onda pari a 435 mμ. La tecnica spettrofotometrica è di difficile esecuzione date le estreme precauzioni necessarie per la preparazione delle soluzioni di ipoclorito a titolo noto, ragione per cui è usata soltanto a scopo di ricerca. Per i controlli di routine si preferisce il confronto visivo con campioni permanenti.

APPENDICE N. 6

DETERMINAZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO

Principio del metodo. La determinazione della concentrazione di HCl presente nell'aria di zone industriali presenta particolari difficoltà derivanti sia dalla interferenza di altri acidi eventualmente presenti nel campione d'aria prelevato (H_2SO_4, H_2S, ecc.) sia dalla contemporanea presenza di cloruri allo stato particellare.

Per tale ragione i metodi basati sulla determinazione combinata dei cloruri totali e dell'acidità dell'aria non sono applicabili quantitativamente.

Il metodo presentato è basato sulla eliminazione per filtrazione dei cloruri solidi e susseguente assorbimento dell'acido cloridrico in soluzione di idrossido di sodio. Nella soluzione di assorbimento contenente il campione lo ione cloruro viene determinato mediante spettrofotometria. Il metodo si basa sulla seguente reazione colorimetrica: una quantità di CNS^- equivalente a quella di Cl^- viene legata allo ione Fe^{3+} dando luogo a un complesso di colore rosso.

Interferenze. Nella reazione colorimetrica interferiscono i seguenti ioni: Br^- I^- e CN^- La interferenza dei due primi ioni citati, presumibilmente presenti allo stato di sali nel pulviscolo atmosferico viene eliminata con l'uso del prefiltro (v. nota 1).

1. — PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE

1 A. — *Reattivi ed apparecchiatura.*

1A1. — *Filtro cellulosico a membrana micropori* con relativo supporto provvisto di dispositivo di riscaldamento tale da mantenere la temperatura del filtro a valori superiori al punto di rugiada (v. appendice n. 3, punto A2).

1A2. — *Assorbitori a gorgogliamento*, del tipo illustrato nella appendice 2, figg. 1 (*a*) e 1 (*c*).

1A3. — *Pompa aspirante*, avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 2 litri/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A4. — *Misuratore volumetrico*. Contatore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui all'appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 2 litri/min.

1A5. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

1A6. — *Cilindri di vetro* graduati da 50,0 cm³ con tappo di polietilene. Detti cilindri dovranno avere contrassegni di volume per aliquote di almeno 10,0 cm³ con una precisione di ± 0,5 cm³.

1A7. — *Soluzione d'assorbimento*. Soluzione di idrossido di sodio 0,1N. Sciogliere 4,00 g di idrossido di sodio (NaOH) in acqua distillata, portando al volume di 1.000 cm³.

1B. — *Metodo di prelevamento del campione*.

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni generali ed osservazioni riportate nelle appendici n. 1 e n. 2, all'inizio di essa va montato il prefiltro per trattenere i cloruri particellari, seguito dall'assorbitore a gorgogliamento.

Nel caso si debba determinare la concentrazione di punta, usare il gorgogliatore illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*c*), nel quale verranno collocati 20 cm³ di soluzione di assorbimento (1A7). Iniziare il prelevamento con una portata di 2,0-2,2 litri/min. Il prelevamento avrà la durata di 30 min.

Nel caso di determinazione della concentrazione media, usare il gorgogliatore illustrato nell'appendice n. 2 fig. 1 (*a*), nel quale verranno introdotti 50 cm³ di soluzione 1A7. Iniziare l'aspirazione regolando la portata a 1-1,2 litri/min. Il prelevamento avrà la durata di 24 ore.

Completato il prelevamento, trasferire quantitativamente il liquido di assorbimento nell'apposito contenitore 1A6, lavando con pochi cm³ di acqua distillata. Nel caso del prelevamento di 30 min riportare il volume a 20,0 cm³; nel caso del prelevamento di 24 ore, riportare il volume a 50,0 cm³. Se, dopo il lavaggio il volume della soluzione di assorbimento superasse questi valori, concentrare sotto lampada di quarzo.

2. — DETERMINAZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO

2A. — *Reattivi ed apparecchiatura*.

2A1. — *Soluzione di tiocianato di mercurio*. Riscaldare a 90°C una soluzione acquosa satura di $Hg(SCN)_2$ e filtrare a caldo. La soluzione è stabile.

2A2. — *Soluzione di perclorato di ferro (III)*. Collocare in un Kjeldahl da 250 cm³ 14,00 g di ferro (filo metallico puro), aggiungere il volume necessario di acido nitrico diluito (1:1) per sciogliere completamente il ferro. Aggiungere 120 cm³ di acido perclorico ($HClO10_4$ al 60%) e riscaldare sotto cappa con precauzione, con sviluppo di fumi bianchi, finchè la soluzione non assuma colorazione rossastra. Raffreddare e portare a 1.000 cm³ con acqua distillata. Filtrare la soluzione nel caso che si osservi la presenza di piccole particelle in sospensione. La soluzione ottenuta è stabile per 6 mesi circa.

2A3. — *Acido nitrico diluito*. Aggiungere 25 cm³ di acido nitrico concentrato (d = 1,40) a 60 cm³ circa di acqua distillata e portare il volume a 10 cm³.

2A4. — *Soluzione standard per la costruzione della curva di taratura*. Sciogliere 1,6027 g di cloruro di sodio (NaCl) previamente essiccato in stufa, in 1.000 cm³ di acqua distillata. Prelevare 5,00 cm³ di questa soluzione e portarli al volume di 1.000 cm³ con soluzione di idrossido di sodio 0,1N (1A7); 1 cm³ della soluzione standard così preparata contiene un quantitativo di ione Cl^- equivalente a 5 μg di HCl.

2A5. — *Spettrofotometro* per letture di assorbanze a 455 mμ.

2B. — *Procedimento*.

2B1. — Prelevare 10,0 cm³ della soluzione di assorbimento contenente il campione (v. nota 2), aggiungere 0,4 cm³ di acido nitrico diluito (2A3) e 2,00 cm³ di soluzione di tiocianato di mercurio (II) (2A1). Agitare e lasciare reagire per 5 min. Aggiungere 2,0 cm³ di soluzione di ione ferrico (2A2). Leggere l'assorbanza dopo 10 min, alla lunghezza di onda di 455 mμ. Il colore è stabile per 60 min.

2B2. — Preparare una serie di campioni a titolo noto che contengano quantitativi di cloruri equivalenti rispettivamente a 5, 20, 30, 40 e 50 μg di HCl, diluendo opportunamente la soluzione standard 2A4 con soluzione 0,1N di idrossido di sodio (1A7) fino al volume di 10,00 cm³.

I campioni a titolo noto vengono trattati come descritto in 2B1. Costruire una curva di taratura riportando in ascisse i quantitativi in μg di HCl nei 10,00 cm³ di soluzione e in ordinate le letture di assorbanze. La funzione è lineare nell'intervallo di concentrazioni considerate.

2C. — *Calcolo della concentrazione di HCl nell'aria*.

2C1. — Il calcolo della concentrazione di HCl (C_{HCl}), espressa come HCl in mg per m³ di aria, viene eseguito applicando la seguente formula:

$$C_{HCl} = \frac{L \cdot v_{as} \cdot 10^{-3}}{v_m \cdot V}$$

dove:

L è la lettura del quantitativo in μg di HCl contenuto nel volume v_m di soluzione di assorbimento usato nella determinazione;

V_{as} è il volume totale al quale è stata portata la soluzione di assorbimento (20 cm³ per la concentrazione di punta e 50 cm³ per la concentrazione media), espresso in cm³;

v_m è il volume di soluzione di assorbimento usato nella determinazione spettrofotometrica, espresso in cm³;

V è il volume del campione di aria prelevato, in Nm³.

2C2. — Il metodo colorimetrico descritto permette la determinazione di quantitativi di HCl compresi tra 5 e 50 μg, con una precisione del ± 5%. Considerata globalmente (e cioè valutando la efficienza del campionamento) la metodica descritta è approssimata al ± 10%.

Nota 1 Sebbene nella metodica descritta siano state prese alcune precauzioni per ridurre eventuali perdite di acido cloridrico, che potrebbe venire trattenuto dalle polveri depositate nel prefiltro, deve essere tenuta presente la possibilità di commettere piccoli errori per difetto nella valutazione di questo inquinante.

Nota 2. — Se necessario, ripetere la determinazione su una aliquota minore di soluzione di assorbimento contenente il campione, diluita a 10,0 cm³ con soluzione 1A7.

APPENDICE N. 7

COMPOSTI DEL FLUORO

I composti del fluoro, siano essi presenti nell'aria come materiale particellare, oppure sotto forma gassosa, vengono determinati globalmente, esprimendo i risultati in F.

1. — PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE

1A. — *Apparecchiatura e reattivi*.

1A1. — *Assorbitore a gorgogliamento*. Si usa un gorgogliatore del tipo illustrato nella appendice n. 2 fig. 1 (*a*).

1A2 — *Pompa aspirante*. Pompa avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 4 litri/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A3. — *Misuratore volumetrico*. Contatore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 4 litri/min.

1A4. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice n. 1, punto 1, 2 e 3.

1A5. — *Bottiglie di polietilene*, della capacità di 100 cm³ circa per il trasporto dei campioni in laboratorio.

1A6. — *Soluzione d'assorbimento idrossido di sodio* 0,01N. Sciogliere 0,400 g di NaOH in acqua distillata esente da fluoro, portando il volume a 1.000 cm³.

1A7. — *Soluzione d'assorbimento idrossido di sodio* 0,025N. Sciogliere 1 g di NaOH in acqua distillata esente da fluoro portando il volume a 1.000 cm³.

1B. — *Metodo di prelevamento del campione.*

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni generali ed osservazioni riportate nelle appendici n. 1 e n. 2; il campione va prelevato in un gorgogliatore posto all'inizio di tale linea, nel quale vengono collocati 50,0 cm³ di soluzione di assorbimento: *a*) per la determinazione della concentrazione di punta, usare la soluzione assorbente 1A6 e aspirare l'aria regolando il flusso à circa 4 litri/min e continuare il prelevamento per 30 min; *b*) per la determinazione della concentrazione media, usare la soluzione di assorbimento 1A7 e iniziare l'aspirazione dell'aria con un flusso di 1,5 litri/min circa; il prelevamento avrà la durata di 24 ore.

Finito il prelevamento, trasferire quantitativamente il liquido di assorbimento nell'apposito contenitore 1A5, lavando con pochi cm³ di acqua distillata priva di fluoro.

2 e 3. — DETERMINAZIONE DEI FLUORURI

La determinazione dei fluoruri presenti nella soluzione alcalina di assorbimento viene fatta con metodo colorimetrico. Come alternativa, quando sia possibile disporre della necessaria attrezzatura, si può anche impiegare il metodo potenziometrico, di più semplice e breve esecuzione.

2. — *Metodo colorimetrico per la determinazione dei fluoruri*

Principio del metodo. I fluoruri vengono separati dalle sostanze interferenti mediante microdiffusione. La determinazione colorimetrica, eseguita sulla risultante soluzione pura di fluoruri, è basata sulla reazione di questi ultimi con una lacca di alizarina zirconio, che porta alla formazione di un anione complesso incolore. La diminuzione di colore della lacca, determinata spettrofotometricamente, è funzione della concentrazione di F— nel campione.

Interferenze. Tutte le eventuali interferenze vengono eliminate dalla separazione per microdiffusione.

2A. — *Apparecchi e reattivi.*

2A1. — *Stufa da laboratorio,* regolata a 50°C.

2A2. — *Capsule di Petri,* del diametro interno di 8-10 cm circa. Le capsule possono essere indifferentemente di vetro o di materiale plastico (v. nota 1).

2A3. — Normale apparecchiatura da laboratorio; spettrofotometro per letture di assorbanze a 530 mμ.

2A4. — *Acido perclorico* al 70%.

2A5. — *Solfato d'argento.* Ag_2SO_4 cristalli.

2A6. — *Soluzione alcoolica di idrossido di sodio.* Pesare 10 g di NaOH e scioglierli in acqua distillata portando il volume a 100 cm³. A 2 cm³ di questa ultima soluzione aggiungere 13 cm³ di acqua distillata e portare al volume di 100 cm³ con alcool etilico al 95%. La soluzione risultante contiene 2 mg di NaOH per ogni cm³.

2A7. — *Soluzione standard di fluoruri.* Preparare una soluzione concentrata sciogliendo 44,2 mg di NaF in 1 litro di NaOH 0,05 N; 1 cm³ della soluzione così preparata contiene 20 μg. F— Conservare la soluzione in bottiglia di plastica. Prelevare 100,0 cm³ della soluzione concentrata e diluirli a 1.000 cm³ con NaOH 0,05 N. La soluzione standard così ottenuta contiene per ogni cm³ 2 μg di F—.

2A8. — *Soluzione di cloruro di zirconile.* Sciogliere 1,288 g cloruro di zirconile ottoidrato ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) in acqua distillata, portando il volume a 1.000 cm³.

2A9. — *Soluzione di alizarina* S. Sciogliere 0,684 g di alizarina S (alizarinsolfonato sodico, PM 342) in acqua distillata e portare il volume a 1.000 cm³.

2A10. — *Soluzione 9 N circa di acido solforico.* Aggiungere lentamente 250 cm³ di acido solforico concentrato (d = 1,84) a 600-700 cm³ di acqua distillata, raffreddare e portare a volume di 1.000 cm³ con acqua distillata.

2A11. — *Soluzione acida di reattivo.* Collocare in un matraccio tarato da 1.000 cm³, 100-150 cm³ di acqua distillata e 100 cm³ di soluzione 2A8. Aggiungere lentamente ed agitando 400 cm³ della soluzione 2A9 e, successivamente, 150 cm³ di soluzione 2A10. Portare il volume a 1.000 cm³ con acqua distillata. Il reattivo va conservato al riparo dalla luce ed è stabile per almeno 5 mesi. Può essere adoperato dopo alcune ore dalla preparazione o meglio il giorno successivo.

2A12. — *Soluzione di idrossido di sodio* 0,05 N. Sciogliere 2 g di NaOH in acqua distillata esente da fluoro portando il volume 1.000 cm³.

2B. — *Procedimento.*

2B1. — Il liquido di assorbimento contenente il campione di 30 min si concentra in capsula di platino fino al volume di 2-3 cm³ e si trasferisce quantitativamente in un matraccio tarato da 10,0 cm³, lavando con due porzioni di 3 cm³ di acqua distillata e portando a volume con acqua distillata.

Nel caso della determinazione della concentrazione media di 24 ore, è sufficente ridurre il volume della soluzione di assorbimento a 15 cm³ circa, trasferirla ad un matraccio tarato da 25 cm³ e portare a volume come sopra.

2B2. — Versare nella parte centrale del coperchio della capsula di Petri 2 cm³ di soluzione alcoolica d'idrossido di sodio (2A6) e portare a secco in stufa a 50°C (circa 30 min). Introdurre 5,00 cm³ del liquido di assorbimento, concentrato come indicato in 2B1, nella capsula di Petri, aggiungere 10 cm³ di acido perclorico (2A4) e, qualora si sospetti la presenza di cloruri, 0,1 g di solfato d'argento (2A5); coprire immediatamente con il coperchio previamente preparato e porre in stufa a 50°C ± 0,5°C per un tempo non inferiore a 20 ore (v. nota 2). Trascorso questo tempo, lavare accuratamente per tre volte il coperchio contenente lo ione F— separato, con porzioni di 3 cm³ di acqua distillata, raccogliendo queste ultime in una provetta tarata, con tappo smerigliato, da 10,0 cm³; portare il volume a 10,0 cm³ con acqua distillata priva di fluoro.

2B3. — Nella stessa provetta, aggiungere 1,00 cm³ di soluzione acida di reattivo (2A11) e dopo 120 min leggere allo spettrofotometro l'assorbanza a 530 mμ, contro acqua distillata, utilizzando celle di 40 mm di lunghezza. Il tempo di lettura va misurato con la precisione di ± 5 min.

2B4. — Costruire una curva di taratura come segue. Collocare in capsule di microdiffusione volumi noti della soluzione standard (2A7) compresi tra 0 e 5,00 cm³ (corrispondenti a quantitativi di F— compresi tra 0 e 10 μg) opportunamente diluiti con NaOH 0,05 N (2A12) in maniera da portare il volume totale aggiunto a 5,00 cm³. Le soluzioni standard vengono quindi trattate come indicato per i campioni in 2B2 e 2B3, e cioè, vengono sottoposte a tutto il processo di microdiffusione e determinazione spettrofotometrica. La curva di taratura si ottiene rappresentando in ordinate le letture delle assorbanze ed in ascisse le relative quantità di F aggiunte, espresse in μg presenti nei 10,0 cm³ di soluzione finale (v. nota 3).

2C. — *Calcolo della concentrazione dei composti di fluoro nell'aria.*

2C1. — *Il calcolo della concentrazione* C_F *dei composti di fluoro,* presenti nel campione d'aria prelevato (espressa come F— in mg per m³ d'aria) si esegue applicando la seguente formula:

$$C_F = \frac{L \cdot v_{as}}{v_m \cdot V \cdot 1.000}$$

dove:

L è la lettura del quantitativo di fluoro determinato, espresso in μg, dedotta dalla curva di taratura;

v_{as} è il volume totale della soluzione di assorbimento, concentrata come indicato in 2B1, espresso in cm³;

v_m è il volume di soluzione d'assorbimento concentrata sottoposto alla separazione per microdiffusione;

V è il volume di aria prelevato, espresso in N m³.

2C2. — Il metodo colorimetrico descritto permette la determinazione di quantitativi di F— compresi tra 0,5 e 10 μg con una accuratezza di ± 0,05 μg. L'ambito di applicazione analitica della determinazione colorimetrica può essere spostato tra 2 e 50 μg di F— lavorando su 50 cm³ di soluzione di fluoruro addizionati di 5,0 cm³ di soluzione di reattivo 2A11.

Il processo di microdiffusione, con la tecnica descritta, è in grado di separare quantitativamente fino a 100 μg di F—.

3. — *Metodo potenziometrico per la determinazione dei fluoruri*

Principio del metodo. La determinazione delle concentrazioni dello ione F— contenuto nella soluzione di assorbimento viene fatta direttamente usando, per la misura potenziometrica

un elettrodo specifico per tale ione. Quando questo elettrodo viene immerso in una soluzione contenente ione fluoruro, si stabilisce una differenza di potenziale che è funzione logaritmica dell'attività degli ioni F— nella soluzione.

Interferenze. L'elettrodo è selettivo per gli ioni fluoruro se la misura potenziometrica viene effettuata in presenza di uno speciale tampone acido acetico-citrato sodico che ha lo scopo di: *a*) operare alla medesima forza ionica della soluzione in esame e degli standards, *b*) regolare il pH di misurazione a valori compresi tra 5,0 e 5,5 per eliminare l'interferenza sia degli H+ che degli OH+ e *c*) complessare altri cationi (ad esempio Fe+++ ed Al+++) che interferiscono per formazione di complessi con gli ioni F—.

3A. — *Apparecchi e reattivi.*

3A1. — *Elettrodo specifico per ione fluoruro, con elettrodo di riferimento.*

3A2. — *Millivoltmetro o pHmetro a scala espansa*, con sensibilità di lettura di 1 mV o migliore.

3A3. — *Agitatore magnetico.*

3A4. — *Soluzione tampone*: a circa 500 cm³ di acqua distillata contenuta in un beaker da un litro, aggiungere 85,5 cm³ di acido acetico glaciale, 87 g di cloruro sodico (NaCl) e 0,45 g di citrato trisodico ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) agitando fino a completa soluzione. Raffreddare a temperatura ambiente. Aggiungere soluzione di NaOH 5 M fino a portare il pH della soluzione ad un valore compreso tra 5,0 e 5,5 controllando il pH dopo ogni aggiunta con un pHmetro. Raffreddare la soluzione e trasferirla in un matraccio tarato da 1.000 cm³ portando infine a volume con acqua distillata.

3A5. — *Soluzione standard di* NaF. Preparare una soluzione concentrata sciogliendo 44,2 mg di NaF in un litro di acqua bidistillata priva di fluoro; 1 cm³ di questa soluzione contiene 20 μg di F—. Conservare la soluzione in bottiglia di plastica. Prelevare 50,0 cm³ della soluzione concentrata e diluirli a 1.000 cm³ con acqua distillata priva di fluoro. La soluzione standard così ottenuta contiene per ogni cm³ 1 μg di ione fluoruro.

3A6. — *Acido acetico* 1 M. Diluire 57,4 cm³ di acido acetico glaciale (99,6%) a 1 litro con acqua distillata.

3B. — *Procedimento*

3B1. — In un beaker di plastica da 50 cm³ si introducono 10,0 cm³ della soluzione di assorbimento contenente il campione (concentrata come indicato in 2B1, con l'accorgimento però, di neutralizzare l'alcalinità con acido acetico 1 M prima di portare a volume) e si aggiungono 5,0 cm³ della soluzione tampone 3A4. Si immergono gli elettrodi e si inizia ad agitare la soluzione, rilevando il valore della differenza di potenziale quando questa ultima si sia stabilizzata (la stabilizzazione richiede alcuni minuti). La temperatura di misura deve essere la stessa usata per la costruzione della curva di taratura con uno scarto massimo di ± 2°C.

3B2. — *Costruzione della curva di taratura.* Preparare una serie di campioni a titolo noto di F— che contengano quantitativi di F— compresi tra 0,5 e 50 μg in 10 cm³ per opportune diluizioni della soluzione standard o della soluzione concentrata di fluoruro (3A5) con acqua distillata priva di fluoro. Aggiungere a 10 cm³ di ogni campione standard 5 cm³ della soluzione 3A4 ed eseguire la determinazione potenziometrica come descritto in 3B1. L'ambito di concentrazione di F— per la curva di taratura risulta così tra 0,033 e 3,33 μg/cm³.

Costruire la curva di taratura su carta semilogaritmica, riportando in ordinate le letture dei potenziali in mV (scala lineare) ed in ascisse le rispettive concentrazioni di fluoruro (scala logaritmica), espresse in μg/cm³.

La curva di taratura su carta semilogaritmica è lineare per concentrazioni di F— superiori a 0,1 μg/cm³.

3C. — *Calcolo della concentrazione dei composti di fluoro nell'aria.*

3C1. — Il calcolo della concentrazione (C_F) dei composti di fluoro, espressi come F— in mg per m³ di aria, viene eseguito applicando la seguente formula:

$$C_F \ (mg/m^3) = \frac{L \cdot 15 \cdot v_{tt}}{v_m \cdot V \cdot 1.000}$$

dove:

L è la lettura della concentrazione di F— espressa in μg/cm³ nella soluzione sottoposta a misura, lettura dedotta dalla curva di taratura;

v_{tt} è il volume totale della soluzione di assorbimento, concentrata come indicato in 2B1, espresso in cm³;

v_m è il volume della soluzione di assorbimento concentrata usata per la determinazione, espresso in cm³;

V è il volume del campione di aria prelevato in Nm³.

3C2. — Il metodo potenziometrico di lettura diretta permette la determinazione di quantitativi di F— tra 0,5 e 50,0 μg in 10 cm³ di soluzione di assorbimento concentrata con una approssimazione del ± 20%.

Nota 1. E' stato accertato che con l'uso di materiale di vetro nel processo di microdiffusione si ottengono risultati confrontabili a quelli ottenuti con l'uso di materiale plastico; le scatole di Petri in vetro presentano notevoli vantaggi per quanto riguarda la loro pulizia.

Nota 2. E' essenziale alla buona riuscita del processo di microdiffusione che il rapporto tra volume di soluzione di assorbimento e volume di acido perclorico sia 1:2. Se si rende necessario ripetere la determinazione su una maggiore aliquota di soluzione di assorbimento, questa ultima verrà concentrata fino al volume di 5 cm³ prima dell'aggiunta di acido perclorico. Nel caso di dovere ripetere la determinazione su una aliquota minore di campione si procederà a diluire convenientemente la soluzione di assorbimento prima di effettuare la separazione per microdiffusione.

Nota 3. La curva di taratura è riproducibile per uno stesso reattivo e, col passare del tempo, può solo subire piccoli spostamenti mantenendosi parallela a sè stessa. E' perciò sufficiente, per ogni serie di misure, controllare soltanto due punti di essa.

APPENDICE N. 8

DETERMINAZIONE DEL SOLFURO DI IDROGENO

Si presentano due metodi per la determinazione del solfuro di idrogeno: un metodo colorimetrico che non richiede che la normale attrezzatura di laboratorio, ed un metodo potenziometrico che utilizza un elettrodo a membrana selettivo per lo ione solfuro.

1. — Prelevamento del campione

Il campione di aria viene prelevato per assorbimento in una sospensione di idrossido di cadmio. L'efficienza del campionamento è limitata da diversi fattori: esposizione alla luce solare diretta, ossidazione del solfuro per il passaggio dell'aria, tempo intercorso dalla fine del campionamento all'inizio dell'analisi. E' stato perciò necessario limitare la durata del campionamento stesso ad un massimo di 2 ore. Di conseguenza, la determinazione della concentrazione media di 24 ore dovrà essere fatta sulla base di successivi campioni di 2 ore.

1A. — *Apparecchiature e reattivi.*

1A1. — *Assorbitori a gorgogliamento.* Vengono usati due assorbitori a gorgogliamento del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*b*).

1A2. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 2 litri/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A3. — *Misuratore volumetrico.* Contatore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui all'appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 2 litri/min.

1A4. — *Attrezzature accessorie,* riportate nell'appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

1A5. — *Cilindri di vetro graduati* da 50 cm³, con tappo di plastica.

1A6. — *Sospensione di assorbimento.* Disciogliere 4,3 g di solfato di cadmio ($CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$) in circa 200 cm³ di acqua distillata, in un matraccio tarato da un litro; aggiungere 0,3 g di idrossido di sodio disciolto in acqua distillata e portare a volume con acqua distillata. La sospensione deve essere agitata prima dell'uso.

1B. — *Metodo di prelevamento del campione.*

Montare la linea di prelevamento secondo le prescrizioni generali e le osservazioni riportate nelle appendici n. 1 e n. 2; il campione viene raccolto su due gorgogliatori (1A1) posti in serie all'inizio della linea di prelevamento. In ogni assorbitore introdurre 50 cm³ della sospensione assorbente (1A6); *a*) per la determinazione della concentrazione di punta, aspirare l'aria regolando il flusso a 2 litri/min per un tempo di 30 min; *b*) per la determinazione della concentrazione media, prelevare campioni successivi di aria con un flusso di 1 litro/min, e protraendo ciascun prelievo per 2 ore.

E' necessario proteggere la sospensione assorbente dalla luce solare, durante e dopo il campionamento, avvolgendo sia gli assorbitori che i cilindri in fogli di plastica nera o meglio sistemandoli entro una scatola nera.

Finito il prelevamento, trasferire le sospensioni di assorbimento contenute nei due gorgogliatori in due cilindri tarati di 50 cm³ (1A5).

2. — Metodo colorimetrico per la determinazione del solfuro di idrogeno

Principio del metodo. Lo ione solfuro reagisce con una miscela di p-amminodimetilanilina, cloruro ferrico e ione cloruro per formare bleu di metilene.

E' necessario che la determinazione venga eseguita il più presto possibile dopo la fine del campionamento.

Interferenze. La SO_2, fino a concentrazioni di 2 mg/m³ nel campione d'aria prelevato, non interferisce. La presenza di ossidi d'azoto può dare luogo a interferenza, se la sospensione assorbente contiene più di 0,5 μg di nitriti per cm³.

2A. — *Apparecchiature e reattivi.*

I reattivi vanno tutti conservati in cella frigorifera.

2A1. — *Spettrofotometro* per letture di assorbanze a 670 mμ.

2A2. — *Soluzione madre di ammina-acido solforico.* A 30 cm³ di acqua distillata aggiungere 50 cm³ di acido solforico conc. (d=1,84). Raffreddare e disciogliervi 12 g di N-N-dimetil-p-fenilendiammina, agitando fino a completa dissoluzione.

2A3. — *Soluzione reattivo di ammina-acido solforico.* Diluire 25 cm³ della soluzione madre (2A2) di ammina a un litro con acido solforico 1:1.

2A4. — *Soluzione di cloruro ferrico.* Disciogliere 100 g di cloruro ferrico esaidrato ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) in acqua distillata portando il volume finale a 100 cm³.

2A5. — *Soluzione di idrossido di sodio.* Disciogliere 0,3 g di NaOH in acqua distillata portando il volume a 1 litro.

2A6. — *Soluzione standard di solfuro di sodio.* Disciogliere circa 1 g di solfuro di sodio p.a. ($Na_2S \cdot 9H_2O$) in soluzione di idrossido di sodio (2A5) portando il volume a 1 litro. La soluzione ottenuta ha una concentrazione in ione solfuro equivalente a circa 140 μg H_2S per cm³. Il titolo esatto deve essere controllato per iodometria, usando soluzione di iodio 0,01 N a sua volta standardizzata per titolazione con soluzione di tiosolfato sodico 0,01 N.

La standardizzazione della soluzione di solfuro di sodio va ripetuta ogni volta che si debba costruire o controllare la curva di taratura.

2A7. — *Soluzione diluita di solfuro di sodio.* Calcolare il volume di soluzione 2A6 che contenga un quantitativo di solfuro di sodio equivalente a 1 mg di solfuro di idrogeno e diluire tale volume di soluzione 2A6 ad 1 litro con soluzione di idrossido di sodio 2A5. La soluzione ottenuta ha una concentrazione di solfuro equivalente a 1 μg di H_2S per ogni cm³. La soluzione è instabile e va preparata al momento dell'uso.

2B. — *Procedimento.*

2B1. — Preparare una serie di campioni a titolo noto di H_2S diluendo rispettivamente 0, 1, 2, 3, 4 e 5 cm³ della soluzione 2A7 a 25 cm³ con sospensione di assorbimento (1A6). A ogni campione a titolo noto aggiungere 0,6 cm³ di reattivo ammina-acido solforico (2A3) e 1 goccia di soluzione di cloruro ferrico (2A4). Dopo 30 minuti leggere allo spettrofotometro l'assorbanza a 670 mμ usando il campione esente da solfuro come bianco di riferimento per azzerare lo strumento.

Costruire una curva di taratura rappresentando in ordinate i valori delle assorbanze ed in ascisse quelli dei relativi quantitativi di H_2S contenuti nei 25 cm³ di soluzione campione, espressi in microgrammi.

2B2. — Riportare, se necessario, il volume delle soluzioni assorbenti contenente il campione a 50 cm³ con acqua distillata. Prelevare 25 cm³ (od una aliquota di questo volume portato a 25 cm³ con sospensione di assorbimento 1A6) della sospensione di assorbimento contenente il campione (v. nota 1), aggiungere i reattivi e leggerne l'assorbanza come descritto in 2B1.

Le due aliquote di 50 cm³ di sospensione di assorbimento prelevate per ogni campione vanno analizzate separatamente.

Per ogni serie di analisi è necessario preparare un bianco come descritto in 2B1, che verrà usato come riferimento per le letture di assorbanza.

Per interpolazione della curva di taratura si deducono i μg di H_2S corrispondenti alle assorbanze misurate.

2C. — *Calcolo delle concentrazioni di* H_2S *nell'aria.*

2C1. — *a*) Calcolare il peso *m* di H_2S, espresso in μg, contenuto in ognuno dei 2 volumi di 50 cm³ di sospensione assorbente contenuti nei due assorbitori usando la formula:

$$m_{H_2S}\ (\mu g) = \frac{L \times 50}{v}$$

dove:

L è la quantità in μg, ricavata dalla curva di taratura, di H_2S presente nei v cm³ di sospensione assorbente, usati per la determinazione spettrofotometrica.

b) Calcolare il peso M totale di H_2S nel campione d'aria prelevato, espresso in μg sommando i due valori di *m* ottenuti in *a*).

c) Calcolare la concentrazione di H_2S nel campione d'aria prelevato (C_{H_2S}), espressa in mg/m³, con la seguente formula:

$$C_{H_2S} = \frac{M \times 10^{-3}}{V}$$

dove:

V è il volume d'aria prelevato, espresso in Nm³.

2C2. — Benchè l'errore del metodo analitico possa essere contenuto entro il ± 10%, l'imprecisione derivata dal campionamento è tale da far ritenere più opportuno valutare l'errore globale (analitico e di campionamento) intorno al ± 20%.

3. — Metodo potenziometro per la determinazione del solfuro di idrogeno

Principio del metodo. La misura della concentrazione di H_2S nel campione prelevato con soluzione assorbente di acetato di zinco viene eseguita, dopo aver portato il pH a 4,5, direttamente mediante l'impiego di un elettrodo a membrana selettivo per ioni solfuro. Tale elettrodo, immerso in una soluzione contenente ione solfuro, sviluppa una differenza di potenziale che è funzione logaritmica dell'attività di detti ioni nella soluzione.

Interferenze. L'elettrodo è selettivo per gli ioni solfuro; unico ione interferente è il mercurio che precipita come solfuro di mercurio.

Osservazione: il prelevamento del campione per la misura potenziometrica va fatto con soluzione assorbente di acetato di zinco (3A1) osservando le stesse modalità e precauzioni di cui al punto 1 e 1B della presente appendice.

3A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

3A1. — *Soluzione di assorbimento.* Sciogliere 12,5 g di $Zn(CH_3COO)_2$ in acqua distillata e portare il volume a un litro.

3A2. — *Elettrodo specifico per solfuro con elettrodo di riferimento.*

3A3. — *Millivoltmetro o pHmetro a scala espansa.* Sensibilità di lettura di 1 mV o migliore.

3A4. — *Soluzione di acido acetico* 1M. Diluire 55 cm³ di acido acetico glaciale a 1 litro con acqua distillata.

3A5. — *Soluzione standard di solfuro di sodio.* Prepararla come indicato in 2A6 e 2A7.

3B. — *Procedimento.*

3B1. — Acidificare le sospensioni campioni di assorbimento contenute negli appositi cilindri con acido acetico 1 M (3A4) fino a pH 4,5 e riportare il volume a 50 cm^3. Trasferire le soluzioni in un beaker da 10 cm^3 ed introdurvi gli elettrodi, avendo cura di portare l'estremità sensibile dell'elettrodo indicatore in prossimità del fondo del beaker (v. nota 2). Leggere le differenze di potenziali. Dalla curva di taratura preparata come indicato in 3B2, dedurre le concentrazioni di H_2S corrispondenti alle due soluzioni di assorbimento utilizzate per ogni campione di aria.

3B2. — Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di ione solfuro contenenti concentrazioni di solfuro equivalenti a concentrazioni di H_2S tra 2 e 20 μg in 50 cm^3, diluendo opportunamente la soluzione standard 2A7 con soluzione di assorbimento 3A1, ed avendo cura di neutralizzare l'alcalinità con acido acetico 1 M prima di portare a volume. Leggere le relative differenze di potenziale come indicato in 3B1.

Costruire una curva di taratura riportando in ordinate i valori dei potenziali ed in ascisse quelli delle relative concentrazioni espresse in μg di H_2S per cm^3 di soluzione. Usare per comodità carta semilogaritmica. La curva di taratura è una retta.

Le temperature delle soluzioni per la lettura dei potenziali corrispondenti ai campioni ed alle soluzioni a titolo noto, non debbono differire tra loro di più di ± 2°C.

3C. — *Calcolo della concentrazione di H_2S nell'aria.*

3C1. — Per il calcolo della concentrazione C_{H_2S} del solfuro di idrogeno nell'aria, espressa in mg di H_2S per m^3 di aria, usare la seguente formula:

$$C_{H_2S} = \frac{(C_{x1} + C_{x2}) \cdot 50}{V \cdot 000} = \frac{(C_{x1} + C_{x2}) \cdot 0,05}{V}$$

Dove:

C_{x1} e C_{x2} sono le concentrazioni di H_2S nei liquidi di assorbimento dei due assorbitori usati per il campionamento, espresse in μg di H_2S per cm^3 di soluzione, dedotte dalla curva di taratura;

V è il volume di aria prelevato, in Nm^3.

3C2. — L'errore del metodo analitico può essere contenuto entro il ± 5%; per l'imprecisione inerente il campionamento, l'errore globale del metodo può essere fissato in ± 20%.

Nota 1. Agitare leggermente per omogeneizzare la sospensione prima del prelevamento; una agitazione eccessiva può dar luogo a perdite di H_2S.

Nota 2. La lettura dei potenziali, nel caso di soluzioni diluite di solfuro, dovrebbe essere fatta in atmosfera di gas inerte. Inserendo in profondità l'elettrodo indicatore e leggendo senza agitazione, si può lavorare anche in presenza di aria.

APPENDICE N. 9

DETERMINAZIONE DEGLI OSSIDI D'AZOTO

Principio del metodo. La determinazione degli ossidi d'azoto (NO_2 + NO) è basata sulla reazione del biossido di azoto con acido solfanilico e N(1-naftil)-etilendiammina. Il biossido di azoto reagisce con l'acido solfanilico dando il sale di diazonio che con la N(1-naftil)-etilendiammina forma un azo-composto intensamente colorato. Dall'intensità del colore ottenuto, misurabile fotometricamente a 550 mμ, si risale al contenuto di biossido di azoto. Per la determinazione dell'osido di azoto (NO) si procede alla sua conversione in biossido di azoto per ossidazione con soluzione di permanganato di potassio e si applica quindi il metodo esposto.

Il prelevamento del campione d'aria può essere direttamente eseguito utilizzando la soluzione reattivo come soluzione di assorbimento; il tempo di prelevamento è, però, limitato e di conseguenza la tecnica è applicabile soltanto alla determinazione della concentrazione media di 30 minuti (concentrazione di punta).

Per la determinazione della concentrazione media di 24 ore e necessario far ricorso ad una tecnica diversa, e cioè, prelevamento del campione in soluzione di idrossido di sodio e susseguente determinazione spettrofotometrica.

Interferenze. L'ozono interferisce nella determinazione colorimetrica quando è presente nel campione d'aria in concentrazioni di almeno 5 volte quella del biossido di azoto. Concentrazioni di SO_2 nell'aria fino a 10 volte quella del biossido di azoto non interferiscono. Una leggera decolorazione del prodotto della reazione si osserva per concentrazioni di SO_2 trenta volte quella del biossido di azoto; questo effetto interferente può essere ritardato aggiungendo al reattivo di assorbimento (quando il campione d'aria venga prelevato direttamente nel reattivo) l'1% di acetone; quest'ultimo forma un prodotto di addizione con la SO_2 che permette il mantenimento del colore prodotto dalla reazione per 4-5 ore.

1. — METODO PER LA DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE MEDIA DI 30 MINUTI

Osservazioni sul metodo. Il procedimento presentato per la determinazione del biossido di azoto e dell'osido di azoto (concentrazione di punta) è basato sul loro assorbimento direttamente nella soluzione reattivo-assorbente; tale tecnica operativa è ampiamente collaudata e di largo uso. Essa richiede, però, lo scrupoloso rispetto di alcuni fattori essenziali e cioè: il gorgogliamento dell'aria attraverso la soluzione reattivo-assorbente deve essere fatto mediante un setto di vetro poroso aventi pori di 70 μ di diametro medio; la portata dell'aria aspirata non deve superare 0,4 litri/min (v. nota 1); la durata del prelevamento stesso non può essere maggiore di 1 ora ed il colore ottenuto deve essere letto un intervallo di tempo (dalla fine del prelevamento) che va da 15 minuti a 4 ore (preferibilmente entro 1 ora). Comunque, lo stesso tempo di reazione circa deve essere usato per i campioni e per la costruzione della curva di taratura.

La valutazione del quantitativo di NO_2 analizzato si fa per confronto con una curva di taratura preparata con soluzioni a titolo noto di ione nitrito (NO_2^-). E' stato empiricamente dimostrato che 0,72 moli di $NaNO_2$ producono lo stesso colore di 1 mole di NO_2, per cui le concentrazioni di nitrito di sodio (in $\mu g/cm^3$) usate per la costruzione della curva di taratura devono essere divise per 0,72 per poterle esprimere in NO_2 ($\mu g/cm^3$) (v. nota 2).

Per la determinazione dell'osido di azoto il metodo prevede, una volta attuato l'assorbimento del biossido di azoto, l'ossidazione dell'ossido di azoto a biossido di azoto per passaggio attraverso una soluzione ossidante e la sua successiva determinazione come NO_2 in un secondo assorbitore preparato esattamente come il primo. In questa fase dell'analisi si introduce un elemento d'imprecisione rappresentato dall'efficienza di trasformazione dell'ossido di azoto in biossido di azoto; tale efficienza può andare dal 70% al 90% a seconda delle caratteristiche dell'agente ossidante e del gorgogliatore usato. Per tale ragione nel valutare la concentrazione dell'ossido di azoto (espressa come NO_2) in base ai valori di NO_2 determinati per il secondo assorbitore, è necessario dividere per 0,7 oppure moltiplicare per 1,43 tali valori.

Interferenze. Essendo il metodo basato sull'assorbimento diretto del biossido di azoto nella soluzione-reattivo, le interferenze sono quelle citate per il metodo colorimetrico.

1A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

1A1. — *Assorbitori a gorgogliamento.* Usare gorgogliatori del tipo illustrato nell'appendice 2, fig. 1 (*c*). Il setto poroso di vetro del diffusore deve avere pori di diametro medio 70 μ.

1A2. — *Gorgogliatore per l'ossidazione.* Usare il gorgogliatore illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*b*).

1A3. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, con dispositivo di regolazione che permetta una portata di aspirazione dell'aria di 0,4 litri/min.

1A4. — *Misuratore volumetrico.* Misuratore volumetrico a secco avente le caratteristiche generali di cui all'appendice n. 1 punto 5, funzionante per portate di 0,4 litri/min.

1A5. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

1A6. — *Spettrofotometro* per letture di assorbanze a 550 mμ

1A7. — *Soluzione allo 0,1% di dicloridrato di N—(1-naftil) etilendiammina.* Disciogliere 0,1 g di dicloridrato di N—(1-naftil)etilendiammina in acqua distillata (1A12) portando il volume a 100 cm^3.

1A8. — *Reattivo di assorbimento.* Discioglierc 5 g di acido solfanilico in 950 cm^3 di acqua distillata (1A12) contenente 140 cm^3 di acido acetico glaciale, riscaldando leggermente se necessario. Raffreddare la soluzione ottenuta ed aggiungere 20 cm^3 della soluzione 1A7. Portare il volume a 1 litro. Evitare possibilmente lunghi contatti con l'aria durante le operazioni di preparazione ed uso del reattivo.

1A9. — *Soluzione di agente ossidante.* Disciogliere 2,5 g di permanganato di potassio ($KMnO_4$) in circa 90 cm^3 di acqua distillata (1A12), aggiungere 5,2 cm^3 di acido solforico diluito (1:3 in volume) e portare a 100 cm^3 con acqua distillata (1A12). La soluzione deve essere preparata ad intervalli frequenti poichè non è molto stabile e cioè deve essere scartata quando si osservi intorbidamento da precipitato di biossido di manganese.

1A10. — *Soluzione madre di nitrito di sodio.* Pesare 2,03 g di nitrito di sodio ($NaNO_2$, puro p.a. essiccato a 105-110°C per 1 ora se necessario) e discioglierli in acqua distillata (1A12) portando il volume a 1 il volume a 1 litro. La soluzione è stabile per novanta giorni circa.

1A11. — *Soluzione standard di nitrito di sodio.* Diluire 1 cm^3 della soluzione 1A10 a 1 litro con acqua distillata (1A12). La soluzione è instabile e deve essere preparata prima dell'uso. Un cm^3 della soluzione standard contiene 2,03 μg di $NaNO_2$ equivalenti ad 1 microlitro di NO_2 (a 1013 millibar e 25°C) (v. nota 3).

1A12. — *Acqua distillata esente da nitriti.* L'acqua distillata usata per la preparazione delle soluzioni e per l'analisi deve essere esente da nitriti. E' perciò necessario eseguire una prova di nitriti sull'acqua distillata (o deionizzata) disponibile e, nel caso che si accerti la presenza di nitriti, procedere alla ridistillazione in apparecchio di vetro in presenza di alcuni cristalli di permanganato di potassio e di idrossido di bario.

1B. — *Procedimento per il prelevamento e la determinazione.*

1B1. — Montare l'apparecchiatura con gli elementi che seguono nell'ordine citato: 1) gorgogliatore 1A1 contenente 25 cm^3 di soluzione 1A8; 2) gorgogliatore 1A2 contenente 25 cm^3 di soluzione 1A9; 3) filtro di fibra di vetro o filtro a membrana per proteggere il secondo assorbitore; 4) gorgogliatore 1A1 contenente 25 cm^3 di soluzione 1A8; 5) pompa aspirante 1A3 e 6) misuratore volumetrico 1A4.

1B2. — Aspirare l'aria alla portata di 0,4 litri/min per 30 minuti. Trasferire il reattivo di assorbimento colorato contenuto nei gorgogliatori 1) e 4) in due cilindri da 25 cm^3 con tappo smerigliato. Leggere le assorbanze delle due soluzioni dopo 15 minuti dalla fine del prelevamento, usando lunghezza d'onda 550 mμ e reattivo di assorbimento nella cella di riferimento. Quando non sia possibile eseguire le letture spettrofotometriche in un così breve tempo, si possono anche conservare le soluzioni colorate nei cilindri ermeticamente chiusi; la perdita di assorbanza in un giorno (3%) rientra nell'errore sperimentale se non sono presenti nel campione di aria prelevato sostanze fortemente ossidanti o riducenti in concentrazioni molto superiori a quella del biossido di azoto determinato. In quest'ultimo caso è necessario eseguire la lettura entro un'ora. E' comunque buona pratica leggere le assorbanze il più presto possibile dopo la fine del prelevamento ed utilizzare lo stesso tempo di lettura circa per i campioni o per la curva di taratura. Se i valori delle assorbanze lette superano quelli della curva di taratura preparata come descritto in 1B3, diluire opportunamente le soluzioni colorate con reattivo 1A8 e ripetere la lettura tenendo conto della diluizione nei calcoli. Dalla curva di taratura, dedurre la concentrazione di NO_2, espressa in μl per 25 cm^3 di soluzione assorbente analizzata.

1B3. — Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di nitrito di sodio in cilindri tarati da 25 cm^3 come segue: introdurre in ogni cilindro rispettivamente 0, 2, 4, 6, 8 e 10 cm^3 di soluzione standard 1A11, accuratamente misurati. Diluire a 25 cm^3 con soluzione di reattivo-assorbente 1A8. Dopo 15 minuti (possibilmente dopo lo stesso periodo di tempo prescelto per la lettura del campione) leggere allo spettrofotometro le relative assorbanze come descritto in 1B2. Costruire la curva di taratura riportando in ordinate le letture delle assorbanze ed in ascisse le relative concentrazioni di nitrito di sodio, espresse in microlitri di NO_2 per 25 cm^3 di soluzione di reattivo-assorbente.

1C — *Calcolo della concentrazione di NO_2 + NO nel campione di aria prelevato.*

1C1. — La concentrazione di NO_2 + NO nel campione di 30 minuti prelevato, espressa in ppm come NO_2 ($C_{[oss.N]}$) si calcola con la seguente formula:

$$C_{(oss.N)} = \frac{(L_1 \cdot f_d) + (L_4 \cdot 1{,}43 \cdot f_d)}{V}$$

dove:

L_1 è la lettura della concentrazione di NO_2 dedotta dalla curva di taratura ed espressa in microlitri di NO_2 per 25 cm^3 di soluzione reattivo assorbente analizzata, corrispondente all'assorbitore 1) (v. 1B1);

L_4 ha lo stesso significato con riferimento all'assorbitore 4);

f_d è il fattore di diluizione da introdurre quando si è reso necessario diluire la soluzione assorbente per la lettura spettrofotometrica;

1,43 è un fattore di correzione per l'efficienza dell'ossidazione $NO \rightarrow NO_2$ da parte della soluzione di permanganato (v. osservazioni iniziali);

V è il volume di aria prelevata, espresso in litri e riportato a 1013 millibar e 25°C.

1C2. — Il metodo esposto consente la determinazione di concentrazioni di ossidi di azoto, espresse in ppm come NO_2, comprese tra 0,1 e 0,8 ppm (o di concentrazioni superiori per diluizione del campione). L'approssimazione complessiva del metodo, tenendo conto dell'approssimazione del fattore stechiometrico empirico e della efficienza della reazione di ossidazione dell'osido di azoto, può essere valutata in ± 15%.

2. — METODO PER LA DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE MEDIA DI 24 ORE

Osservazioni sul metodo. Per consentire l'esecuzione di prelievi di 24 ore, si deve usare soluzione assorbente di NaOH 0,1N. L'assorbimento del campione viene fatto come nel metodo precedente, aspirando l'aria attraverso un primo gorgogliatore con soluzione di idrossido di sodio (per il prelevamento del biossido di azoto e di una piccola aliquota dell'ossido di azoto presente), quindi per un secondo gorgogliatore per l'ossido di azoto a biossido di azoto ed infine attraverso un terzo gorgogliatore con soluzione di idrossido di sodio per l'assorbimento del biossido di azoto prodottosi dall'ossido di azoto. L'efficienza del prelevamento del biossido di azoto da parte della soluzione di idrossido di sodio non è ottimale, specialmente nel caso di prelevamenti lunghi; tale efficienza è stata sperimentalmente valutata attorno al 54% per prelievi di 24 ore effettuati nelle migliori condizioni sperimentali, e cioè utilizzando 50 cm^3 di soluzione di assorbimento e portate di aspirazione dell'ordine di 0,2 litri/min per assicurare un buon contatto dell'aria con la soluzione assorbente; gli assorbitori a gorgogliamento devono avere diffusori di vetro poroso (pori di diametro medio attorno ai 70 μ) (vedi nota 4). Sarà perciò necessario introdurre nei calcoli un fattore di correzione che tenga conto della efficienza del campionamento (v. 2E1).

Il fattore stechiometrico di conversione in NO_2 dei quantitativi di nitrito di sodio determinati nella analisi è stato anche determinato empiricamente: 0,625 moli di nitrito di sodio producono lo stesso colore di 1 mole di NO_2 assorbita in NaOH 0,1N. Di conseguenza i quantitativi in μg di $NaNO_2$ devono essere divisi per 0,625 per esprimerli in μg di NO_2

Interferenze. L'anidride solforosa viene anch'essa assorbita dalla soluzione di idrossido di sodio; per eliminare il susseguente effetto decolorante dello ione solfito sul prodotto della reazione usato per la determinazione dei nitriti, si deve procedere alla sua ossidazione a ione solfato per trattamento con perossido di idrogeno prima di eseguire l'analisi.

2A. — *Prelevamento del campione: apparecchiatura e reattivi.*

2A1. — *Assorbitori a gorgogliamento.* Usare gorgogliatori del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*a*). Il setto di vetro poroso del diffusore deve avere pori del diametro medio 70 μ

2A2. — *Gorgogliatori per l'ossidazione.* Usare il gorgogliatore illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*b*).

2A3. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice n. 1, punto 4, con dispositivo di regolazione che permetta una portata di aspirazione dell'aria di 0,2 litri/min.

2A4. — *Misuratore volumetrico.* Misuratore volumetrico avente le caratteristiche generali di cui all'appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di 0,2 litri/min.

2A5. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice numero 1, punti 1, 2 e 3.

2A6. — *Soluzione di assorbimento.* Disciogliere 4 g di NaOH in acqua distillata 1A12, aggiungere 2 cm³ di alcool butilico e portare a 1 litro con acqua distillata 1A12.

2A7. — *Soluzione ossidante* (v. reattivo 1A9, presente appendice).

2B. — *Prelevamento del campione: procedimento.*

2B1. — Montare l'apparecchio di prelevamento con gli elementi seguenti, nell'ordine dato: 1) gorgogliatore 2A1 contenente 50 cm³ di soluzione di assorbimento 2A6; 2) gorgogliatore 2A2 contenente 50 cm³ di soluzione ossidante 2A7; 3) filtro protettivo (v. 1B1, 3); 4) gorgogliatore 2A1 contenente 50 cm³ di soluzione di assorbimento 2A6; 5) pompa aspirante 2A3 e 6) misuratore volumetrico 2A4.

2B2. — Aspirare l'aria alla portata di 0,2 litri/min per 24 ore. Trasferire quantitativamente il reattivo di assorbimento contenuto nei due assorbitori 1) e 4) in due cilindri tarati da 50 cm³; riportare, se necessario, il volume a 50 cm³ con acqua distillata 1A12.

2C. — *Determinazione colorimetrica: apparecchiatura e reattivi.*

2C1. — *Spettrofotometro* per letture di assorbanze a 550 mμ

2C2. — *Soluzione allo 0,1% di dicloridrato di* N-(1-*naftil*) *etilendiammina,* (v. soluzione 1A7 della presente appendice).

2C3. — *Reattivo diazotante.* Disciogliere 20 g di solfanilamide in 1 litro di acqua distillata 1A12 contenente 50 cm³ di acido fosforico.

2C4. — *Perossido di idrogeno,* soluzione all'1%.

2C5. — *Soluzione madre di nitrito di sodio.* Pesare 1,762 g di nitrito di sodio ($NaNO_2$ puro p.a. essiccato per 1 ora a 105-110°C se necessario) e disciogliereli in acqua distillata 1A12 portando il volume a 1 litro. La soluzione è stabile per 90 giorni circa.

2C6. — *Soluzione standard di nitrito di sodio.* Diluire 10 cm³ della soluzione 2C5 a 1 litro con acqua distillata 1A12. La soluzione è instabile e deve essere preparata prima dell'uso. Un cm³ di soluzione contiene 17,62 μg di $NaNO_2$, equivalenti a 10 μl di NO_2 (a 1013 millibar e 25°C) (v. nota 5).

2D. — *Determinazione colorimetrica: procedimento.*

2D1. — Ognuno dei due campioni ottenuti viene analizzato separatamente come segue: prelevare una aliquota del volume totale non superiore a 25 cm³ e portarla, in un altro cilindro graduato da 50 cm³, al volume di 35 cm³ con soluzione di assorbimento 2A6; aggiungere una goccia di perossido di idrogeno (2C4) agitando con bacchetta di vetro. Aggiungere 10 cm³ di reattivo 2C3 ed 1 cm³ di reattivo 2C2. Portare il volume a 50 cm³ con acqua distillata 1A12. Dopo 30 minuti, leggere l'assorbanza allo spettrofotometro a lunghezza d'onda 550 mμ, utilizzando un bianco come liquido di riferimento. Per la preparazione del bianco, collocare in un cilindro da 50 cm³, 35 cm³ di soluzione di assorbimento 2A6 e continuare le operazioni analitiche come sopra descritto. Dalla curva di taratura (vedi 2D2) dedurre la concentrazione di NO_2, espressa in microlitri per 50 cm³ di soluzione analizzata.

2D2. — Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di nitrito di sodio come segue: collocare in 6 cilindri da 50 cm³, 35 cm³ di soluzione assorbente 2A6. Ad ogni cilindro aggiungere rispettivamente 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 cm³ esattamente misurati di soluzione standard 2C6. Aggiungere ad ogni cilindro: una goccia di reattivo 2C4, agitare, 10 cm³ di reattivo 2C3 ed 1 cm³ di reattivo 2C2. Portare i volumi a 50 cm³ con acqua distillata 1A12. Dopo 30 min leggere l'assorbanza come indicato in 2D1. Costruire una curva di taratura rappresentando in ordinate i valori delle assorbanze ed in ascisse quelli delle relative concentrazioni di NO_2, espresse in microlitri di NO_2 per 50 cm³ di soluzione a titolo noto.

2E. — *Calcolo della concentrazione di* NO_2 + NO *nel campione di aria prelevato.*

2E1. — La concentrazione di NO_2 + NO nel campione di 24 ore prelevato, espressa in ppm come NO_2 ($C_{[oss.N]}$) si calcola con la seguente formula:

$$C_{[oss.N]} = \frac{\dfrac{L_1 \cdot 50}{v_m} + \dfrac{L_2 \cdot 50 : 1,43}{v_m}}{V \cdot 0,54}$$

dove:

L_1 è la lettura della concentrazione di NO_2 dedotta dalla curva di taratura ed espressa in microlitri di NO_2 per 50 cm³ di soluzione analizzata, corrispondente all'assorbitore 1 (v. 2B1);

L_2 ha lo stesso significato con riferimento all'assorbitore 4); 50 è il volume in cm³ della soluzione assorbente usata per la raccolta dei campioni;

1,43 è il fattore di correzione per l'efficienza dell'ossidazione NO $\rightarrow NO_2$ (v. osservazioni iniziali);

v_m è il volume, in cm³, dell'aliquota di soluzione assorbente utilizzata per l'analisi dei campioni raccolti rispettivamente negli assorbitori 1) e 4);

V è il volume d'aria prelevato, espresso in litri e riportato a 1013 millibar e 25°C;

0,54 è il fattore empirico di correzione per l'efficienza del prelevamento di 24 ore in soluzione di idrossido di sodio.

2E2. — Il metodo descritto ha una sensibilità di 0,1 ppm di ossidi di azoto espressi come NO_2. Tenendo presente le imprecisioni dovute all'efficienza del prelevamento e dell'ossidazione e quelli inerenti al fattore empirico, l'approssimazione complessiva del metodo può essere valutata in ± 20%.

Osservazione finale. Per esprimere la concentrazione degli ossidi di azoto in mg di NO_2 per m³ di aria, moltiplicare la concentrazione espressa in ppm (a 25°C e 1013 millibar) per il fattore 1,8798.

Nota 1. Nelle condizioni citate l'efficienza di prelevamento per il biossido di azoto raggiunge il 95%.

Nota 2. L'uso del fattore empirico può essere evitato eseguendo la taratura del metodo con miscele a titolo noto di NO_2 in aria pura. Tale metodo di taratura è di più difficile esecuzione e, d'altro canto, l'imprecisione introdotta nel metodo dalla tappa d'ossidazione dell'ossido di azoto a biossido di azoto è tale da condizionare l'approssimazione totale del metodo a valori nei quali rientra l'errore commesso dall'uso del fattore stechiometrico empirico.

Nota 3. Per il calcolo dell'equivalenza si è tenuto conto del fattore stechiometrico empirico 0,762 (v. osservazioni iniziali). Infatti, essendo il volume molare a 25°C e 1013 millibar pari a 24,47 litri ed il peso molecolare del nitrito di sodio pari a 69,00:

$$1\ \mu l\ NO_2 = \frac{10^{-6}}{24,47}\ \text{moli}\ NO_2 = \frac{10^{-6}}{24,47} \times 0,72 \times 69,00\ (\text{g}\ NaNO_2)$$

pertanto $\quad 1\ \mu l\ NO_2 = 2,03 \times 10^{-6}$ g $NaNO_2$

Nota 4 L'uso di assorbitori sprovvisti di diffusori porta il valore dell'efficienza di prelevamento a circa 35%. Nel caso di prelievi corti, della durata massima di 1 ora, il valore dell'efficienza di prelevamento raggiunge il 90%.

Nota 5. Per il calcolo dell'equivalenza si è tenuto conto del fattore stechiometrico empirico 0,762 (v. osservazioni iniziali). Infatti essendo il volume molare a 25°C e 1013 millibar pari a 24,47 litri ed il peso molecolare del nitrito di sodio pari a 69,00:

$$10\ \mu l\ NO_2 = \frac{10^{-5}}{24,47}\ \text{moli}\ NO_2 =$$

$$= \frac{10^{-5}}{24,47} \times 0,625 \times 69\ (\text{g}\ NaNO_2) = 17,62\ \mu g\ NaNO_2$$

APPENDICE N. 10

DETERMINAZIONE DEL PIOMBO

I composti del piombo presenti nell'aria vengono determinati globalmente esprimendo il risultato dell'annalisi in Pb.

1. — PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE

Il campione di aerosol viene prelevato per filtrazione su filtro a membrane micropori.

1A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

1A1. — *Filtro a membrana.* Filtro cellulosico a membrana micropori di diametro 50 mm circa avente pori di diametro medio 0,45 mμ.

1A2. — *Supporto per filtrazione.* Supporto del tipo specificato al punto A2 dell'appendice n. 3.

1A3. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte al punto 4 dell'appendice n. 1, che permetta una portata di almeno 20 litri/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A4. — *Misuratore volumetrico.* Contatore a secco avente le caratteristiche generali descritte al punto 5 dell'appendice 1, funzionante per portate di almeno 20 litri/min.

1A5. — *Attrezzature accessorie,* riportate ai punti 1, 2 e 3 dell'appendice n. 1.

1B. — *Prelevamento del campione.*

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni generali e le osservazioni riportate nell'appendice 1. Il campione viene prelevato mediante filtro a membrana micropori (1A1) collocato all'inizio di detta linea. *a)* Per la determinazione della concentrazione di punta, iniziare l'aspirazione regolando la portata dell'aria aspirata a 20 litri/min, continuando il prelevamento per 30 min; *b)* per la determinazione della concentrazione media, iniziare l'aspirazione dell'aria regolando la portata a circa 10 litri/min; il prelevamento avrà la durata di 8 ore.

Completato il prelevamento del campione, il filtro verrà posto in un apposito contenitore di plastica per il trasporto in laboratorio.

2 e 3. — DETERMINAZIONE DEL PIOMBO

Si presentano due metodi per la determinazione del piombo; metodo spettrofotometrico, basato sulla reazione colorimetrica del piombo con il ditizone, e metodo per assorbimento atomico.

Il primo, che non richiede che la normale attrezzatura di laboratorio, è molto sensibile e preciso, ma è soggetto ad una serie di interferenze che possono essere ovviate soltanto seguendo rigorosamente la tecnica descritta; l'applicazione di tale tecnica richiede un tempo non breve e una buona esperienza nell'uso del reattivo per ottenere risultati precisi.

Il metodo basato sull'assorbimento atomico è di più rapida esecuzione. Qualora si disponga dello strumento indispensabile alla sua esecuzione, si consiglia procedere alla determinazione del piombo nell'aria con il metodo dell'assorbimento atomico.

2. — *Metodo colorimetrico per la determinazione del piombo*

Principio del metodo. Il metodo colorimetrico è basato sulla reazione degli ioni Pb++ con il difeniltiocarbazone (ditizone) in ambiente alcalino, con formazione di un complesso chelato di colore rosso, nel quale il rapporto molare Pb: ditizone è pari a 1:2. Il complesso è insolubile in acqua e solubile in solventi organici non polari quali il cloroformio ed il tetracloruro di carbonio. L'intensità del colore ottenuto viene misurata spettrofotometricamente: le letture di assorbanza della soluzione del complesso sono funzione lineare della concentrazione di piombo. Nel metodo presentato è stata scelta come tecnica operativa quella che misura il colore del complesso in presenza di un eccesso di reattivo (v. nota 1).

Interferenze. 1) Il ditizone forma complessi colorati con manganese, ferro (II), cobalto, nichelio, rame, zinco, palladio, argento, cadmio, indio, stagno (II), platino (II), oro, mercurio, tallio, bismuto e polonio; 2) lo ione alluminio interferisce nella formazione del colore; 3) lo ione Fe+++ ed altre sostanze ossidanti possono ossidare il ditizone.

Nel metodo presentato, gran parte delle interferenze citate vengono eliminate mediante duplice estrazione a pH controllato. Nella prima estrazione, eseguita in presenza di soluzione complessante ammoniacale di cianuro e citrato, le condizioni operative sono tali che, dei metalli citati in 1), reagiscono col ditizone soltanto Pb, Sn (II), Tl (I), Bi e In. Da notare che i quattro ultimi metalli citati raramente si trovano nell'aria in concentrazioni determinabili. La separazione degli ioni interferenti si perfeziona estraendo il Pb^{2+} con acido nitrico diluito e ripetendo su questa soluzione acquosa la reazione di estrazione con ditizone per ottenere la soluzione finale di complesso che sarà sottoposta a misurazione spettrofotometrica. L'eventuale azione ossidante di piccole concentrazioni dello ione esacianoferrato (III), che potrebbe formarsi in presenta dei cianuri, è bloccata dall'aggiunta di cloridrato di idrossilamina.

2A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

Sia la vetreria che i reattivi devono essere esenti da piombo; la vetreria (Pyrex) deve essere accuratamente lavata con acido nitrico diluito 1:1 a caldo, abbondantemente risciacquata con acqua bidistillata e finalmente sciacquata con soluzione di ditizone.

2A1. — *Imbuti separatori.* Imbuti separatori da 125-150 cm^3, preferibilmente con rubinetti in teflon.

2A2. — *Spettrofotometro,* che permetta la misurazione delle assorbanze a 510 mμ con celle di 1 cm o più di percorso ottico.

2A3. — *Acqua distillata esente da piombo.* Si prepara per ridistillazione dell'acqua distillata in apparecchio distillatore di vetro Pyrex.

2A4. — *Idrossido di ammonio.* Soluzione concentrata di NH_4OH (d = 0,90) esente da piombo, previamente purificata per distillazione.

2A5. — *Acido nitrico concentrato.* HNO_3 concentrato (d = 1,42) esente da piombo.

2A6. — *Soluzione diluita di acido nitrico.* Diluire 20 cm^3 di acido nitrico concentrato a 2 litri con acqua bidistillata 2A3.

2A7. — *Tetracloruro di carbonio.* CCl_4 purissimo, esente da Pb.

2A8. — *Soluzione di ditizone.* Sciogliere 0,050 g di difeniltiocarbazone purificato (v. nota 2) in 1 litro di tetracloruro di carbonio (2A7). La soluzione è stabile per alcune settimane se conservata in frigorifero ed al riparo dalla luce.

2A9. — *Soluzione di citrato di ammonio.* Sciogliere 50 g di citrato di ammonio, $(NH_4)_3C_6H_5O_7$, in 100 cm^3 di acqua bidistillata (2A3). Aggiungere idrossido di ammonio concentrato (2A4) fino a portare il pH a valori tra 8,5 e 9,0. Travasare la soluzione in un imbuto separatore ed eseguire una estrazione con 10 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8), ripetendo la operazione fino a che il colore della soluzione di ditizone rimanga inalterato (verde). Lavare con CCl_4 (2A7) per eliminare l'eccesso di ditizone.

2A10. — *Soluzione di cloridrato di idrossilamina.* Sciogliere 20 g di $NH_2OH \cdot HCl$ in 65 cm^3 di acqua bidistillata (2A3) Aggiungere NH_4OH concentrato (2A4) fino ad ottenere reazione alcalina al blu timolo. Mettere la soluzione in un imbuto separatore ed eseguire una estrazione con 10 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8), ripetendo l'operazione fino a che il colore della soluzione di ditizone rimanga inalterato (verde). Lavare con tetracloruro di carbonio (2A7) per eliminare l'eccesso di ditizone. Aggiungere HCl fino a reazione appena acida e portare a 100 cm^3 con acqua bidistillata (2A3).

2A11. — *Soluzione di indicatore blu timolo.* Sciogliere 0,1 g del sale sodico della timosolfonftaleina in 100 cm^3 di acqua bidistillata (2A3). Mettere in un imbuto separatore ed estrarre con aliquote di 10 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8) fino a che il colore della fase organica rimanga inalterato (verde). Lavare con CCl_4 per eliminare l'eccesso di ditizone.

2A12. — *Soluzione di cianuro di potassio.* Sciogliere 5,0 g di KCN in acqua bidistillata (2A3) portando il volume a circa 50 cm^3. Mettere in un imbuto separatore ed estrarre con

porzioni di 10 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8) fino a che il colore della fase organica rimanga inalterato (verde). Lavare con CCl_4 per eliminare l'eccesso di ditizone. (Attenzione: il cianuro potassico è molto velenoso!).

2A13. — *Soluzione ammoniacale di cianuro e citrato.* Sciogliere 10 di KCN in 500 cm^3 di NH_4OH concentrato (2A4). Aggiungere 10 g di acido citrico $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ e portare a un litro con acqua bidistillata (2A3). Mettere in un imbuto separatore ed estrarre con aliquote di 10 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8) fino a che il colore della fase organica rimanga inalterato (verde). Lavare con CCl_4 per eliminare l'eccesso di ditizone. (Attenzione: la soluzione è velenosa).

2A14. — *Soluzione di nitrato di piombo.* Sciogliere 1,599 g di nitrato di piombo anidro, $Pb(NO_3)_2$, in acqua bidistillata (2A3) contenente 1 cm^3 di acido nitrico concentrato, e portare il volume a 1 litro. La soluzione va conservata in bottiglia di vetro Pyrex. Ogni cm^3 di soluzione contiene 1 mg di Pb^{2+}

2A15. — *Soluzione standard di piombo.* Prelevare 10,00 cm^3 della soluzione 2A12 e diluire a 200,0 cm^3 con acqua bidistillata (2A3). Prelevare 10,00 cm^3 della soluzione ottenuta e diluirli a 500 cm^3 con soluzione di HNO_3 (2A5) allo 0,1%. La soluzione standard così ottenuta contiene 1 μg di Pb per ogni cm^3. Sia la soluzione intermedia che quella standard devono essere preparate immediatamente prima dell'uso.

2B. — *Procedimento.*

2B1. — Collocare il filtro a membrana contenente il campione in un beaker da 100 cm^3, aggiungere 3 cm^3 di acido nitrico concentrato (2A5). Scaldare su bagno di sabbia e sotto cappa, portando a secco e ripetendo il trattamento di mineralizzazione con ulteriori aliquote di 1-2 cm^3 di acido nitrico concentrato fino ad ottenere un residuo bianco (v. nota 3).

2B2. — Sciogliere il residuo ottenuto con 5 cm^3 di acido nitrico concentrato (2A5), diluire con acqua bidistillata (2A3), passare quantitativamente la soluzione ottenuta in un matraccio tarato da 50,00 cm^3 e portare a volume con acqua bidistillata (2A3).

2B3. — Per la determinazione della concentrazione di punta, prelevare 25,00 cm^3 della soluzione nitrica del campione, preparata come indicato in 2B2, e introdurli in un imbuto separatore (2A1).

Per la determinazione della concentrazione media, prelevare 15,00 cm^3 della soluzione nitrica del campione, preparata secondo 2B2, e aggiungere 10,00 cm^3 di acqua bidistillata (2A3).

2B4. — Alla soluzione nitrica nell'imbuto separatore aggiungere 10 cm^3 di soluzione di citrato di ammonio (2A9), 2 cm^3 di soluzione di cloridrato di idrossilamina (2A10) e 5 gocce di soluzione di indicatore (2A11). Aggiungere NH_4OH concentrato (2A4) fino a reazione alcalina, e, successivamente, 4 cm^3 di soluzione di KCN (2A12). Aggiustare il pH a 8,5-9,0 con acido nitrico diluito (2A6) (colore verde dell'indicatore). Iniziare immediatamente la estrazione agitando vigorosamente per 30 sec con porzioni di 5 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8) ripetendo le estrazioni fino ad ottenere che il colore della fase organica si mantenga inalterato. Riunire gli estratti in un secondo imbuto separatore ed aggiungere ad essi 20 cm^3 di acido nitrico diluito (2A6). Agitare per 1 min e scartare la fase di solvente organico. Diluire l'estratto acquoso acido con acido nitrico diluito (2A6) portandone il volume a 50,0 cm^3. Aggiungere 4 cm^3 di soluzione ammoniacale di cianuro e citrato (2A13), 5,00 cm^3 di soluzione di ditizone (2A8) e immediatamente iniziare ad agitare per 1 min. Trasferire l'estratto in CCl_4 in una cella spettrofotometrica e misurare l'assorbanza a 510 mμ, azzerando lo spettrofotometro su un bianco (2B5).

2B5. — Ripetere tutte le operazioni analitiche su un filtro non esposto della stessa partita (bianco) (v. nota 4).

2B6. — Preparare, per opportune diluizioni della soluzione standard 2A15, una serie di campioni di riferimento contenenti rispettivamente 2,00, 5,00, 10,00 e 20,00 μg di Pb^{2+} in 25,00 cm^3. Usare acqua bidistillata (2A3) per le diluizioni. Sui campioni di riferimento eseguire tutte le operazioni descritte in 2B4. Costruire la curva di taratura rappresentando in ordinate le letture di assorbanza ed in ascisse i quantitativi di Pb, in μg nei 25 cm^3 di soluzione campione.

La curva di taratura è una retta.

2C. — *Calcolo della concentrazione di Pb nell'aria.*

2C1. — La concentrazione dei composti di Pb nel campione di aria prelevato, espressa come Pb in mg per m^3 di aria (C_{Pb}), si calcola con la seguente formula:

$$C_{Pb} = \frac{L \cdot 50}{v \cdot V \cdot 1000}$$

dove:

L è la lettura del quantitativo di Pb determinato, espresso in μg, dedotto dalla curva di taratura corretta sottraendo il valore del bianco determinato come in 2B5;

v è il volume di soluzione nitrica del campione prelevata per la determinazione, come indicato in 2B3, espresso in cm^3;

V è il volume di aria prelevato, espresso in Nm^3.

2C2. — Il metodo, se eseguito scrupolosamente come indicato, permette la determinazione di quantitativi di Pb^{2+} compresi tra 2 e 20 μg in 25 cm^3 di soluzione nitrica del campione (preparata secondo 2B2) con un errore di ± 0,5 μg

3. — Metodo dell'assorbimento atomico per la determinazione del piombo

Principio del metodo. Il metodo è basato sulla misurazione dell'assorbimento di una radiazione di risonanza del piombo, da parte degli atomi di piombo ottenuti per vaporizzazione della soluzione campione in una fiamma. Tale assorbimento è funzione della concentrazione degli atomi di Pb nella fiamma, e questa, a sua volta, è funzione della concentrazione del piombo nella soluzione vaporizzata. Sottoponendo a vaporizzazione soluzioni a titolo noto di piombo, è possibile costruire una curva di taratura nella quale le letture delle assorbanze siano rappresentate direttamente in funzione della concentrazione del piombo nella soluzione vaporizzata in condizioni strettamente standardizzate.

Interferenze. Il metodo è abbastanza specifico, per quanto riguarda l'assorbimento della radiazione di risonanza. Le interferenze sono di carattere chimico, da parte di alcuni cationi (Al^{3+}, Zr^{4+} e Be^{2+}) che possono formare nella fiamma composti refrattari che occludono parte del Pb (caso dell'alluminio e dello zirconio) o che comunque formano composti insolubili (berillio). Alcuni anioni che precipitano il piombo interferiscono; questa interferenza può essere evitata aggiungendo alla soluzione idonei complessanti. Le interferenze suddette sono state accertate per concentrazioni degli ioni interferenti 1.000 volte superiori a quello dello ione Pb^{2+} nella soluzione analizzata.

3A. — *Apparecchiatura e reattivi.*

L'applicazione analitica dell'assorbimento atomico richiede: una sorgente di emissione delle radiazioni di risonanza del piombo (catodo cavo), un dispositivo per vaporizzare la soluzione contenente il campione e uno spettrofotometro per isolare la radiazione di risonanza con la quale si lavora e per misurarne l'intensità prima e dopo il passaggio attraverso il vapore atomico.

3A1. — *Spettrofotometro per assorbimento atomico,* fornito di atomizzatore, bruciatore e lampada a catodo cavo per Pb.

3A2. — *Gas combustibile.* Gas combustibile per l'alimentazione della fiamma; in genere viene impiegata una miscela di propano ed aria, a portate specificate per ogni tipo di strumento.

3A3. — *Acido nitrico concentrato.* HNO_3 concentrato (d = 1,40 circa) esente da piombo, con certificato di impurezze metalliche.

3.B. — *Procedimento.*

3B1. — Il filtro contenente il campione viene trattato, in un beaker da 100 cm^3 con 3 cm^3 di HNO_3 conc. (3A3), procedendo alla mineralizzazione come indicato in 2B1.

3B2. — Il residuo ottenuto si tratta con 1 cm^3 di acido nitrico concentrato (3A3) scaldando leggermente, si diluisce con 3 cm^3 di acqua bidistillata (2A3) e la soluzione ottenuta si trasferisce quantitativamente in un matraccio tarato da 10,00 cm^3, lavando con piccole porzioni di acqua bidistillata (2A3) e portando a volume.

3B3. — Si procede alla determinazione mediante assorbimento atomico seguendo le indicazioni fornite per ogni tipo

di apparecchio; il campione si preleva direttamente dal matraccio tarato introducendo il capillare di aspirazione dell'apparecchio nella soluzione. Si legge l'assorbanza utilizzando la radiazione di risonanza indicata per il particolare apparecchio usato.

Il volume della soluzione campione (10 cm^3) consente la esecuzione di 2 o 3 determinazioni.

3B4. — Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di piombo per opportune diluizioni della soluzione di Pb^{2+} (2A14), in modo tale da ottenere concentrazioni di Pb^{2+} rispettivamente di 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 e 20,0 $\mu g/cm^3$. Le diluizioni vanno eseguite con acqua bidistillata (2A3). Le soluzioni diluite devono essere preparate immediatamente prima dell'uso. Leggere l'assorbanza delle soluzioni a titolo noto utilizzando la radiazione di risonanza indicata per il particolare apparecchio usato.

Costruire la curva di taratura riportando in ordinate i valori delle assorbanze ed in ascisse quelli delle relative concentrazioni Pb^{2+} espresse in $\mu g/cm^3$

3B5. — Ripetere tutte le operazioni analitiche su un filtro non esposto (bianco) della stessa partita.

3C. — *Calcolo della concentrazione di* Pb *nell'aria.*

3C1. — La concentrazione dei composti di Pb presenti nel campione di aria prelevato, espressa come Pb in mg/m^3 di aria, si calcola con la seguente formula:

$$C_{Pb} = \frac{L \cdot 10}{V \cdot 1000}$$

dove:

L è la lettura della concentrazione di Pb^{2+} nella soluzione preparata secondo 3B2, espressa in $\mu g/cm^3$, dedotta dalla curva di taratura, corretta sottraendo il valore del bianco determinato come in 3B5.

V è il volume di aria prelevato, espresso in Nm^3.

3C2. — Il metodo esposto consente la determinazione di concentrazione di Pb^{2+} tra 1 e 20 $\mu g/cm^3$ nella soluzione nitrica del campione, preparata come indicato in 3B2, con un errore di ± 0,2 $\mu g/cm^3$.

Nota 1. E' stato accertato che il metodo di misurazione del colore del complesso bis (ditizonato) piombo (II) nella fase di solvente organico dalla quale è stato previamente estratto l'eccesso di ditizone, detto metodo «monocolore», ha una minore accuratezza; si possono avere perdite di piombo durante le operazioni di lavaggio della fase organica con soluzione acquosa alcalina. In genere, quando si dispone di uno spettrofotometro è più sicuro e rapido misurare il «colore misto», e cioè il colore del complesso in presenza di eccesso di reattivo.

Nota 2. Per la purificazione del ditizone procedere come segue: sciogliere 1 grammo di ditizone in 50 cm^3 di cloroformio e estrarre in imbuto separatore con 100 cm^3 di soluzione di. NH_3 all'1%. Ripetere altre tre volte l'estrazione (il ditizone passa nella soluzione di NH_3 che diventa arancione). Filtrare su cotone i 300 cm^3 di NH_3. Acidificare con HCl diluito ed estrarre il ditizone precipitato (verde scuro) con 60 cm^3 di cloroformio suddiviso in tre porzioni di 20 cm^3. Lavare il cloroformio-ditizone 2-3 volte con H_2O. Evaporare il cloroformio riscaldando su b.m. a 70°C e rimuovere le ultime tracce evaporando sotto vuoto a non più di 50°C.

Nota 3. Se le polveri raccolte contengono concentrazioni relativamente alte di ferro, il residuo può essere leggermente colorato.

Nota 4. Salvo nel caso in cui si esegua l'analisi dei campioni contemporaneamente alla costruzione della curva di taratura, è necessario preparare, oltre al bianco, almeno un campione standard (15 μg in 25 cm^3) come controllo per eventuali spostamenti della curva di taratura.

APPENDICE N. 11

DETERMINAZIONE DELL'OSSIDO DI CARBONIO

Si presentano due metodi per la determinazione dell'ossido di carbonio nell'aria: uno strumentale, basato sullo assorbimento nell'infrarosso, ed uno chimico, in alternativa. Il primo e quello di elezione, qualora si disponga dello strumento necessario.

1. — METODO DELL'ASSORBIMENTO NELL'INFRAROSSO

Principio del metodo. L'ossido di carbonio ha la proprietà di assorbire nella regione infrarossa dello spettro, a circa 4,6 μ; tale proprietà è sfruttata negli strumenti analizzatori di CO che sono in genere schematicamente costituiti da una sorgente di radiazioni infrarosse, che passano attraverso due celle parallele, l'una contenente il campione di aria da analizzare e l'altra un gas che non assorbe la radiazione infrarossa utilizzata nella misura (aria pura oppure azoto). All'estremo distale delle celle rispetto alla sorgente di radiazioni si trova un sistema di rilevazione collegato ad un amplificatore del segnale e ad un registratore; tale detector è in grado di rilevare differenze quantitative nella radiazione trasmessa attraverso la cella contenente il campione rispetto a quella trasmessa attraverso la cella di riferimento; tali differenze sono messe in rapporto con la concentrazione dell'ossido di carbonio nell'aria analizzata.

Interferenze. Le interferenze più importanti sono l'umidità atmosferica, l'anidride carbonica (che presenta una banda di assorbimento attorno a 4,2 μ), le sostanze particellari (che possono assorbire e disperdere la radiazione infrarossa), il metano ed altri idrocarburi. L'interferenza della umidità atmosferica si elimina facendo passare l'aria da analizzare attraverso una idonea sostanza essicante come il gel di silice, il pentossido di fosforo o il perclorato di magnesio. L'interferenza dell'anidride carbonica si elimina per passaggio attraverso calce sodata e quella della sostanza particellare per filtrazione. Alcuni strumenti sono forniti di dispositivi di eliminazione dell'interferenza dell'acqua e della anidride carbonica, che consistono in genere di celle filtranti contenenti rispettivamente vapore di acqua e anidride carbonica; tali celle sono inserite nel percorso della radiazione infrarossa a monte della cella contenente il campione o di tutte due le celle dell'apparecchio. Altri strumenti attuano la eliminazione di queste interferenze mediante filtri ottici che limitano l'ampiezza del fascio di lunghezza d'onda della radiazione infrarossa utilizzata nella misura a valori entro i quali sia l'anidride carbonica che l'acqua siano trasparenti. L'interferenza del metano non è tanto facilmente eliminabile; quella di altri idrocarburi, più facilmente condensabili, può essere ovviata mediante una trappola raffreddata con anidride carbonica solida.

1A. — *Prelevamento del campione e determinazione: apparecchiatura e reattivi:*

1A1. — *Analizzatore di* CO *all'infrarosso* (non dispersivo). Lo strumento deve avere una sensibilità di almeno 5 ppm di CO con una deviazione standard minore di 3 ppm.

1A2. — *Pompa aspirante* (qualora l'apparecchio non abbia una pompa incorporata) avente le caratteristiche generali di cui alla appendice 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 1 litro/min nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A3. — *Filtri di fibra di vetro.* Filtri di fibra di vetro o altri, di diametro di circa 5 cm.

1A4. — *Supporto di filtrazione.* Supporto di filtrazione con relativo raccordo, che permetta il suo inserimento nella linea di eliminazione delle interferenze (v. punto 1B1 della presente appendice).

1A5. — *Tubi di vetro di* 100 cm^3 *di capacità,* forniti ai due estremi di tappi di gomma attraverso i quali vengono inseriti tubi di vetro per le connessioni. I tubi vengono riempiti con la sostanza assorbente indicata per l'eliminazione dell'interferente, collocando quindi ai due estremi due batuffoli di cotone prima di applicare i tappi di gomma.

1A6. — *Calce sodata.* Usare 100 g di calce sodata (con indicatore di efficienza) in pezzi da 1 a 5 mm.

1A7. — *Pentossido di fosforo o perclorato di magnesio.* — Usare P_2O_5 oppure Mg $(ClO_4)_2$.

1A8. — *Gel di silice.* Usare 100 g di gel di silice (con indicatore di umidità) in pezzi da 1 a 5 mm.

1A9. — *Attrezzature accessorie* riportate nella appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

1B. — *Prelevamento del campione e determinazione: procedimento.*

1B1. — Montare il sistema di eliminazione delle interferenze a monte dello strumento in maniera che l'aria da analiz-

zare attraversi, prima di essere immessa nello strumento: 1) un tubo 1A5 contenente calce sodata (1A6) qualora lo strumento non sia fornito di filtro specifico per l'anidride carbonica, 2) un tubo 1A5 contenente gel di silice (1A8), 3) un tubo 1A5 contenente reattivo 1A7 e 4) il filtro 1A3 (v. nota 1).

1B2. — Per la determinazione della concentrazione media di 30 min, prelevare direttamente l'aria attraverso il sistema di purificazione citato in 1B1, immettendola nello strumento alla portata di circa 1 litro min, continuando la determinazione per 30 min. Nel caso della determinazione della concentrazione media di 24 ore, protrarre l'operazione continua per il tempo prescritto, avendo cura di controllare almeno una volta lo stato dello agente essiccante e di sostituirlo se necessario. Eseguire la determinazione continua secondo le istruzioni annesse al particolare apparecchio usato, registrando la relativa curva per tutto il periodo di tempo prescritto. Misurare l'area del diagramma ottenuto e da questa calcolare il corrispondente valore medio.

1B3. — Lo strumento analizzatore deve essere tarato prima dell'uso con una miscela di ossido di carbonio in azoto, (esente da CO) contenente una concentrazione nota di ossido di carbonio pari circa a quella del fondo-scala dello strumento (espresa come CO in ppm). Lo zero dello strumento deve essere frequentemente controllato con aria pura oppure con ossigeno.

1C. — *Calcolo della concentrazione dell'osido di carbonio nell'aria.*

1C1. — Calcolare, dal valore medio ottenuto come descritto in 1B2, e dalla taratura dell'apparecchio eseguita come descritto in 1B3, la concentrazione media di ossido di carbonio, espressa in ppm come CO (C_m) corrispondente al tempo di prelevamento usato.

1C2. — Il metodo descritto è in grado di misurare concentrazioni di CO nell'aria comprese, in genere, tra 0 e 50-100-150 ppm a seconda delle caratteristiche dello strumento, con buona riproducibilità e approssimazione di circa ± 1-2% del fondo-scala. Anche la riproducibilità e la precisione dipendono dal tipo di strumento usato.

2. — METODO AL PENTOSSIDO DI IODIO

Principio del metodo. Il metodo è basato sulla seguente reazione che ha luogo a 135-150°C: $5\,CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$

Lo iodio liberato nella reazione viene raccolto in soluzione di ioduro di potassio e quindi determinato mediante titolazione con tiosolfato sodico usando salda d'amido come indicatore.

Interferenze. Interferiscono il vapor d'acqua, gli idrocarburi insaturi, le aldeidi e altri composti organici che possano reagire con il pentossido di iodio e l'idrogeno solforato, l'anidride solforosa e l'anidride solforica, l'acido cloridrico e l'ammoniaca. Tali interferenze devono essere eliminate prima dell'analisi facendo passare l'aria da analizzare attraverso un complicato sistema di purificazione, costituito da carbone attivo, acido cromico (eliminazione delle sostanze riducenti), ascarite (eliminazione dell'anidride carbonica) e un idoneo agente essiccante.

2A. — *Prelevamento del campione e determinazione: apparecchiatura e reattivi.*

2A1. — *Tubo di lunghezza 10-15 cm e diametro 2 cm circa,* riempito con carbone attivo (2A10).

2A2. — *Torre di lavaggio, di altezza 20-25 cm e diametro 4 cm circa,* riempita parzialmente con palline di vetro e contenente 10 cm³ di acido cromico 2A13.

2A3. — *Tubo di lunghezza 10-15 cm e diametro 2 cm circa* riempito con ascarite (2A12).

2A4. — *Tubo a Y,* riempito alternando strati di pentossido di fosforo (2A11) con strati di lana di vetro. Essendo il pentossido di fosforo molto igroscopico è importante eseguire l'operazione di riempimento del tubo a Y il più rapidamente possibile.

2A5. — *Tubo di reazione.* Tubo a U di altezza 10 cm e diametro 2 cm circa, riempito alternando strati di circa 1,5 cm di spessore di pentossido di iodio (2A14) con strati dello stesso spessore, circa, di lana di vetro.

2A6. — *Fornetto elettrico.* Fornetto elettrico di dimensioni idonee per contenere il tubo di reazione 2A5, con dispositivo di regolazione della temperatura e termometro indicatore, in grado di fornire temperature di riscaldamento entro l'ambito di 130-200°C.

2A7. — *Pompetta aspirante.* Pompetta avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 4, con regolatore di flusso che permetta una portata di 50-100 cm³ di aria al minuto.

2A8. — *Contatore volumetrico.* — Contatore volumetrico avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di 100 cm³/min.

2A9. — *Assorbitore a gorgogliamento.* Gorgogliatore del tipo illustrato nell'appendice n. 2, fig. 1 (*b*).

2A10. — *Carbone attivo.*

2A11. — *Pentossido di fosforo.* P_2O_5 solido.

2A12. — *Ascarite.* Asbesto ricoperto di idrossido di sodio.

2A13. — *Acido cromico.* Disciogliere 70 g di bicromato di potassio finemente polverizzato in 1 litro di acido solforico concentrato, riscaldando con cautela sotto cappa, raffreddare e decantare.

2A14. — *Pentossido di iodio.* Usare I_2O_5, cristalli.

2A15. — *Soluzione di ioduro di potassio.* Soluzione al 2 per cento di KI; pesare 20 g di ioduro di potassio (KI) esente da iodato e discioglierli in acqua distillata portando il volume a 1 litro. L'acqua usata per preparare la soluzione deve essere previamente bollita e raffreddata.

2A16. — *Soluzione di tiosolfato di sodio.* Soluzione 0,001 N di tiosolfato sodico, preparata pesando 0,25 g di $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, sciogliendoli in acqua distillata e bollita recentemente unitamente ad una punta di spatola di borace, e portando il volume a 1 litro. Lasciare in riposo la soluzione almeno due giorni prima di controllarne l'esatta normalità per titolazione con soluzioni standard di bicromato di potassio o con soluzione di iodio a titolo noto.

2A17. — *Salda d'amido.* La soluzione di salda d'amido si prepara stemperando in una capsulina di porcellana 5 g di amido solubile e 0,03 g di HgI_2 con poca acqua, e versando la poltiglia in un litro di acqua bollente. Si lascia raffreddare e si filtra.

2A18. — *Attrezzature accessorie* riportate nella appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

2B. — *Prelevamento del campione e determinazione: procedimento.*

2B1. — Montare i diversi componenti l'apparecchio nell'ordine che segue: 1) tubo 2A1, 2) torre di lavaggio 2A2, 3) tubo 2A3, 4) tubo di reazione 2A5 inserito nel fornetto elettrico 2A6, 6) assorbitore a gorgogliamento 2A9 contenente 40 cm³ di soluzione di ioduro di potassio 2A15, 7) pompetta aspirante 2A7 e 8) contatore volumetrico 2A8.

2B2. — Il pentossido di iodio contenuto nel tubo di reazione deve essere condizionato prima di iniziare l'analisi, eliminando accuratamente eventuali tracce di iodio. Per eseguire tale condizionamento si fa passare attraverso l'apparecchio, montato come indicato in 2B1, una corrente di azoto ad un flusso di 100 cm³/min, portando la temperatura del fornetto riscaldante il tubo di reazione a circa 180°C. L'operazione di lavaggio si deve protrarre per almeno 2-3 giorni diminuendo nell'ultimo giorno la temperatura a 150°C; il condizionamento si può considerare ultimato allorquando nella soluzione assorbente 2A15 contenuta nel gorgogliatore 2A9 non si rilevi la presenza di iodio libero.

Finita l'operazione di condizionamento dell'apparecchio si sostituisce il gorgogliatore con uno identico contenente 40 cm³ di soluzione di assorbimento 2A15 e l'apparecchio sarà pronto per il prelevamento e determinazione del CO nell'aria.

2B3. — Iniziare l'aspirazione del campione di aria alla portata di 100 cm³/min (v. nota 2), continuandola per il tempo prescritto (30 min oppure 24 ore). Durante tutto il prelevamento la temperatura del fornetto riscaldante deve essere mantenuta nell'ambito di 145-150°C.

2B4. — Finito il periodo di aspirazione prescritto la soluzione di assorbimento (contenente lo iodio liberato dalla reazione tra l'ossido di carbonio ed il pentossido di iodio) viene quantitativamente trasferita in un matraccio tarato da 50 cm³, lavando e portando a volume con acqua distillata. E' conveniente eseguire la titolazione (v. 2B5) il più presto possibile.

2B5. — Su una aliquota della soluzione di assorbimento contenente il campione (25 cm³, o eventualmente una aliquota minore per il campione di 24 ore), determinare lo iodio libero presente per titolazione con soluzione di tiosolfato di sodio 2A16, usando salda d'amido (2A17) come indicatore.

2C. — *Calcolo della concentrazione di ossido di carbonio nell'aria.*

2C1. — La concentrazione (C_{CO}) di ossido di carbonio nel campione prelevato espressa come CO in mg per m³ di aria, si calcola con la seguente formula:

$$C_{CO} = \frac{L \cdot N \cdot 70 \cdot v_{as}}{v_m \cdot V}$$

dove:

L è il volume in cm³ di soluzione 2A16 impiegato nella titolazione;

N è la normalità della soluzione titolante 2A16;

v_{as} è il volume totale al quale è stata portata la soluzione di assorbimento contenente il campione (pari a 50 cm³), espresso in cm³;

v_m è il volume in cm³ dell'aliquota di soluzione assorbente 2A15 utilizzata per l'analisi;

V è il volume di aria prelevato, in Nm³.

2C2. — Il metodo descritto è molto preciso e sensibile a concentrazioni di CO nell'aria dell'ordine di 1 ppm per i prelevamenti di 24 ore; tale sensibilità è minore nei prelevamenti di 30 min per effetto del piccolo volume di aria raccolto. Comunque in questo ultimo caso e adoperando per l'analisi la metà del campione, la sensibilità può valutarsi in 8 ppm.

L'approssimazione totale del metodo è del ± 5%.

Nota 1. — E' stato accertato che quando l'anidride carbonica e l'acqua vengono eliminate per assorbimento con tubi contenenti idonei reattivi, (e cioè quando lo strumento non è fornito di filtri specifici per queste due interferenze), l'ossido di carbonio contenuto nel campione d'aria purificato dalle interferenze risulta leggermente concentrato. In tal caso si devono introdurre delle correzioni: per concentrazioni di CO_2 dell'ordine di 0,5 ppm, la correzione per la concentrazione di CO determinata è di 0,5%; per quanto riguarda l'umidità, i fattori di correzione sono più alti, arrivando al 4% quando l'umidità relativa atmosferica è del 100% a 30°C.

Nota 2. La portata dell'aria aspirata non deve superare il valore di 0,1 litri/min per una buona riuscita della reazione.

APPENDICE N. 12

DETERMINAZIONE DELLE SOSTANZE ORGANICHE DERIVANTI DA RAFFINERIA

Principio del metodo. Il metodo di misura è strumentale, basato sull'impiego di apparecchi a ionizzazione di fiamma. Gli analizzatori a ionizzazione di fiamma forniscono, in prima approssimazione, una risposta proporzionale al numero di atomi di carbonio della molecola, nel caso di idrocarburi. Per sostanze organiche contenenti ossigeno, azoto o alogeni la risposta, relativa all'atomo di carbonio legato ai suddetti elementi e minore, ma la risposta totale relativa alla molecola è in media abbastanza vicina a quella di un idrocarburo con un uguale numero di atomi di carbonio.

Procedimento. L'analisi può essere eseguita sul posto mediante apparecchi a funzionamento continuo il cui segnale di uscita è registrato graficamente. Le modalità operative dipendono dal tipo di apparecchio usato; per la determinazione della concentrazione di punta, registrare per 30 minuti; per la determinazione della concentrazione media, registrare per 24 ore.

L'apparecchio deve essere tarato con una miscela di idrocarburo-aria a composizione nota.

La determinazione può essere eseguita anche in modo discontinuo prelevando in adatti contenitori i campioni di aria significativi per i periodi prescritti ed analizzandoli poi, mediante dispositivo a ionizzazione di fiamma, in laboratorio.

Il campione medio per l'intervallo di tempo prescritto può essere costituito o da un unico campione prelevato con continuità, o da più campioni istantanei prelevati periodicamente (almeno ogni 5 minuti primi per il periodo di 30 minuti, ed almeno ogni due ore per il periodo di 24 ore.

CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DELLE SOSTANZE ORGANICHE DERIVANTI DA RAFFINERIA

Per calcolare la concentrazione media corrispondente al periodo prescritto, misurare l'area del diagramma ottenuto e da questa calcolare il corrispondente valore medio. Esprimere i risultati in mg/m³ di aria o in ppm, come esano.

Il metodo è applicabile ad un ampio ambito di concentrazioni; possono essere determinate da 1 a 200 ppm (come esano). L'approssimazione può essere valutata in ± 20% tenendo conto delle varie sorgenti di errore inerenti alla taratura ed alla stabilità degli apparecchi di misura, ed al computo dei valori.

APPENDICE N. 13

DETERMINAZIONE DELLA SILICE LIBERA CRISTALLINA CONTENUTA NELLE POLVERI

Per eseguire la determinazione della silice libera cristallina contenuta nelle polveri è necessario disporre di campioni di polveri contenenti almeno 5-10 mg di silice libera cristallina (quarzo, cristobalite e tridimite) quando vengano usati i normali metodi chimici o il metodo diffrattometrico a raggi X con apparecchio di sensibilità media. L'uso di apparecchi di diffrazione a raggi X di altissima sensibilità permette di ridurre il quantitativo di silice libera cristallina necessario per l'analisi a 0,2-0,3 mg.

Di conseguenza, l'uso del metodo chimico o dei normali diffrattòmetri a raggi X impone, tenendo presente l'ordine di concentrazioni della silice libera cristallina nell'aria riportato nella tabella inserita nell'art. 8 del presente Regolamento, l'uso di speciale apparecchiatura di prelevamento, in grado di effettuare il prelievo stesso a portate dell'ordine di 1 m³/min.

L'uso, invece, di diffrattometri a raggi X ad altissima sensibilità consente di eseguire la determinazione della silice libera cristallina con buona specificità e precisione operando su campioni prelevati per filtrazione su filtro a membrana micropori. Tale tipo di diffrattometro, però, è molto costoso e richiede personale specializzato, ragione per cui, oltre al metodo strumentale, si presenta anche un metodo chimico che usa prelevatori ad alto volume. La precisione del metodo chimico è molto minore di quella del metodo diffrattometrico; per tale motivo si consiglia quest'ultimo metodo allorquando si disponga degli elementi necessari alla sua esecuzione.

1. — DETERMINAZIONE DELLA SILICE CRISTALLINA CONTENUTA NELLE POLVERI PER DIFFRAZIONE A RAGGI X

Principio del metodo. La determinazione mediante diffrattometro a raggi X è basata sulla proprietà della polvere cristallina di diffrangere un fascio di raggi X incidente sulla superficie dei cristalli: per ogni sostanza cristallina l'apparecchio fornirà una o più linee di diffrazione caratteristiche della sostanza stessa e di intensità proporzionale alla sua concentrazione nel campione analizzato.

1A. — *Prelevamento del campione: apparecchiatura.*

1A1. — *Filtro a membrana.* Filtro cellulosico a membrana micropori di diametro 50 mm circa, avente pori di diametro medio 0,8 μ.

1A2. — *Supporto di filtrazione.* Supporto di filtrazione avente le caratteristiche di cui alla appendice n. 3, punto A2.

1A3. — *Pompa aspirante.* Pompa avente le caratteristiche generali descritte alla appendice n. 1, punto 4, che permetta una portata di almeno 1,5 m^3/ora nelle più sfavorevoli condizioni di esercizio.

1A4. — *Misuratore volumetrico.* Contatore a secco avente le caratteristiche generali di cui alla appendice n. 1, punto 5, funzionante per portate di almeno 1,5 m^3/ora.

1A5. — *Attrezzature accessorie* riportate nell'appendice n. 1, punti 1, 2 e 3.

1B. — *Procedimento per il prelevamento del campione.*

1B1. — Il campione viene prelevato su un singolo filtro 1A1; non è necessario usare filtro tarato. La linea di prelevamento va montata con la seguente apparecchiatura, nell'ordine citato: 1) supporto di filtrazione con relativo filtro e, nel caso che l'umidità atmosferica sia superiore all'85%, con il dispositivo di riscaldamento del filtro (v. appendice n. 3, punto A2); 2) pompa aspirante con regolatore di portata; 3) dispositivo regolatore della portata dell'aria; 4) termometro indicatore della temperatura della corrente d'aria in ingresso al contatore e, 5) contatore volumetrico.

1B2. — Per la determinazione della concentrazione media di 24 ore, iniziare l'aspirazione con una portata di 15 litri/min, continuando il prelevamento per 24 ore. Per la determinazione della concentrazione di punta, iniziare l'aspirazione con una portata di 20-25 litri/min e continuare il prelevamento per 120 min.

1C. — *Determinazione diffrattometrica: apparecchiatura.*

1C1. — *Diffrattometro a raggi* X. L'apparecchio deve avere una sensibilità tale da registrare un numero di impulsi pari a 2-4 per μg di quarzo in corrispondenza della linea principale di diffrazione del quarzo ($2\theta = 26{,}70°$).

1C2. — *Muffola* a temperatura regolabile almeno fino a 800°C.

1C3. — *Stufa da laboratorio* con termoregolatore.

1C4. — *Microbilancia analitica.*

1D. — *Determinazione diffrattometrica: procedimento.*

1D1. — Il filtro contenente il campione viene posto in un crogiuolo di platino tarato e calcinato in muffola a temperatura non superiore a 500°C, fino a totale distruzione del filtro cellulosico. Pesare il residuo calcinato e annotare il peso P_r. Integrare il peso del residuo calcinato portandolo a 2 mg ± 0,1 mg con $CaCO_3$ finissimo (granulometria 2-3 μ). Sospendere il residuo calcinato più il carbonato di calcio in acqua distillata nello stesso crogiuolo (v. nota 1). Filtrare la sospensione sotto vuoto leggero raccogliendo le ceneri più il carbonato di calcio su filtro a membrana micropori di porosità 0,8 μ e diametro utile di filtrazione 10-12 mm, lavando più volte il crogiuolo con acqua distillata fino a completo trasferimento delle polveri calcinate sul filtro (v. nota 2). Essiccare il filtro contenente il campione in stufa a 50°C. Sottoporre detto filtro essiccato, contenente il campione, all'analisi diffrattometrica come indicato in 1D2.

1D2. — Per l'analisi diffrattometrica usare la linea principale di diffrazione della forma cristallina di silice libera analizzata. La silice libera cristallina si può presentare come quarzo, cristobalite e tridimite. Le relative linee principali si trovano in corrispondenza con angoli di diffrazione rispettivamente di $2\theta = 26{,}70°$ per il quarzo, $2\theta = 21° - 22° - 23°$ per la tridimite e $2\theta = 22°$ per la cristobalite (v. nota 3). Misurare l'altezza del picco registrato dall'apparecchio in corrispondenza di ogni linea misurata, oppure rilevare il numero degli impulsi segnati dall'integratore digitale in corrispondenza del picco.

1D3. — Preparare una serie di campioni a titolo noto di polvere di quarzo come segue:: in vetri d'orologio pesare quantitativi di polvere di quarzo (di 2-3 μ di diametro medio) compresi tra 0,1 e 1 mg usando una microbilancia. Portare il peso delle polveri a 2 mg con $CaCO_3$ finissimo (granulometria 2-3 μ), e passare quantitativamente, mediante successivi lavaggi con acqua distillata, le polveri ad un filtro a membrana (di diametro 10-12 mm e porosità 0,8 μ) filtrando e continuando tutte le operazioni indicate in 1D1 e 1D2.

Preparare anche campioni standard, come descritto per il quarzo, per la cristobalite e la tridimite.

I campioni standard così preparati, se posti in apposite scatole al riparo dalla polvere e da sollecitazioni meccaniche, possono essere conservati per lunghi periodi.

1D4. — In base alla lettura effettuata per il campione in esame come indicato in 1D2, eseguire la lettura di due campioni standard della forma di silice libera cristallina analizzata, preparati come indicato in 1D3, scegliendo quelli che diano le letture più vicine, rispettivamente in più ed in meno, a quella del campione stesso. Calcolare il quantitativo di quarzo (o di altra forma di silice libera cristallina analizzata) presente per interpolazione dei valori corrispondenti ai due campioni standard usati

1E. — *Calcolo della concentrazione della silice libera cristallina nell'aria.*

1E1. — La concentrazione della silice libera cristallina nel campione prelevato, espressa come SiO_2 in mg per Nm^3 di aria, si calcola applicando la seguente formula (v. nota 4):

$$C_{SiO_2} = \frac{L}{V \cdot 1000}$$

dove:

L è la somma dei quantitativi, espressi in μ di SiO_2, delle tre forme di silice libera cristallina determinate;

V è il volume di aria prelevata, in Nm^3.

1E2. — La precisione del metodo descritto, tenendo conto anche del prelevamento del campione, può essere valutata nel ± 20%.

2. — Metodo chimico per la determinazione della silice libera cristallina contenuta nelle polveri

Principio del metodo. La silice libera cristallina viene attaccata con estrema lentezza dall'acido pirofosforico a caldo, che viceversa discioglie quasi tutti gli altri silicati. Il metodo deve essere eseguito in condizioni strettamente standardizzate, in special modo per ciò che riguarda il tempo e la temperatura dell'attacco acido, per ridurre al minimo le perdite per solubilizzazione delle particelle di silice libera cristallina di granulometria più fine (dell'ordine di 1 μ).

2A. — *Prelevamento del campione.*

Principio del prelevamento del campione. Il campione deve essere prelevato mediante apparecchio campionatore ad alto volume, in grado di funzionare per portate di aria di circa 1 m^3/min. Tali prelevatori non consentono in genere una accurata misura del volume di aria prelevato, di conseguenza devono venire affiancati ad un altro apparecchio prelevatore di polveri del tipo descritto nella appendice 3. Sul campione di polveri prelevato con il campionatore ad alto volume si determina la percentuale di silice libera cristallina presente nelle ceneri delle polveri sospese, mentre sul campione di polveri prelevato sul filtro a membrana micropori (v. appendice n. 3) si determina la concentrazione delle ceneri delle polveri sospese per m^3 di aria. Da questi due valori si deduce la concentrazione di silice libera cristallina per m^3 di aria.

Apparecchiatura di prelevamento.

2A1. — Apparecchiatura indicata per il prelievo di campioni di polveri inerti sospese (appendice n. 3) ai punti A1, A2, A3, A4 e A5.

2A2. — *Prelevatore ad alto volume.* Usare un apparecchio prelevatore ad alto volume, tale da consentire il prelevamento di almeno 30-50 mg di polveri in due ore, nel caso della concentrazione di punta, ed in 24 ore, nel caso della determinazione della concentrazione media.

2B. — *Procedimento per il prelevamento del campione.*

2B1. — Montare la linea di prelevamento di cui alla appendice n. 3, punto B2 (primo paragrafo) con la sola variante di impiegare un unico filtro a membrana cellulosica con porosità 0,8 μ; non è necessario che il filtro venga tarato.

2B2. — Montare l'apparecchio prelevatore ad alto volume situandolo in maniera che la presa di aria si trovi ad una distanza non superiore a 50 cm rispetto alla presa di aria della linea di prelevamento di cui al punto 2B1. Si deve avere cura di portare lo scarico dell'apparecchio prelevatore a grande portata il più lontano possibile dal punto di prelevamento, in modo da non diluire con aria filtrata il campione prelevato.

2B3. — Iniziare e finire il prelievo contemporaneamente con i due apparecchi, prelevando per 120 minuti per la determinazione della concentrazione di punta e per 24 ore per quella della concentrazione media. Non eseguire i prelevamenti in coincidenza di forti nebbie.

2C. — *Determinazione chimica: apparecchiatura e reattivi.*

2C1. — *Piastra riscaldante termostatica,* in grado di fornire un riscaldamento alla temperatura di 220°C ± 2°C.

2C2. — *Microbilancia analitica,* di sensibilità 0,001 mg.

2C3. — *Muffola* a temperatura regolabile almeno fino a 800°C.

2C4. — *Acido cloridrico.* — Acido cloridrico concentrato (d = 1,19) puro p.a.

2C5. — *Acido fosforico.* — Acido fosforico concentrato (85 per cento).

2C6. — *Acido fluoridrico.* Acido fluoridrico concentrato (48 per cento in volume).

2C7. — *Soluzione di acido borico.* Sciogliere 35 g di H_3BO_3 in acqua distillata portando il volume a 1 litro.

2C8. — *Acido solforico diluito.* Diluire un volume di H_2SO_4 concentrato (d = 1,84) con uguale volume di acqua distillata.

2D. — *Determinazione chimica: procedimento.*

2D1. — Trasferire in crogiuolo di platino tarato le polveri raccolte con il prelevatore ad alto volume (eventualmente con il filtro). Non è necessario che tale trasferimento sia rigorosamente quantitativo. Calcinare in muffola a 500°C fino a costanza di peso; annotare il peso P_a delle ceneri ottenute. Trasferire quantitativamente le polveri calcinate in un beaker da 250 cm³ di 6-7 cm di diametro, aiutandosi eventualmente nella parte finale di questa operazione con 2 cm³ di acqua distillata. Aggiungere 10 cm³ di acido fosforico (2C5) e porre il beaker sulla piastra riscaldante, a temperatura di riscaldamento regolata a 220°C ± 2°C; agitare saltuariamente con bacchetta di vetro. Controllare con vetri da orologio la eliminazione dell'acqua. Togliere il beaker dalla piastra riscaldante 5 minuti dopo la fine dello svolgimento del vapore di acqua (v. nota 5).

2D2. — Dopo raffreddamento diluire l'acido fosforico aggiungendo nel beaker 20 cm³ di acqua distillata, agitare bene, raffreddare ed aggiungere 5 cm³ di acido fluoridrico (2C6). Agitare vigorosamente per 60 secondi ed arrestare l'azione dell'acido fluoridrico con 125 cm³ di soluzione di acido borico. Filtrare su filtro di carta quantitativo (filtro per precipitati fini), lavare ripetutamente con acqua distillata eseguendo almeno 8-10 lavaggi (v. nota 6). Introdurre il filtro in crogiuolo di platino tarato e calcinare a 800°C fino a costanza di peso. Annotare il peso residuo ottenuto (P_b).

2D3. — Aggiungere 0,5 cm³ di acido solforico diluito (2C8) e 10-15 cm³ di acido fluoridrico concentrato (2C6). Volatilizzare l'eccesso di HF per riscaldamento a bagnomaria e ripetere l'attacco fluoridrico ancora una volta. Eliminare l'acido solforico residuo riscaldando cautamente (fumi bianchi) e calcinare a 800°C per 5 min. Pesare e annotare il peso (P_c) del residuo ottenuto.

2D4. — Il campione prelevato su un singolo filtro a membrana cellulosica (v. punto 2B1 della presente appendice) viene anche esso calcinato a 500°C in crogiuolo di platino tarato fino a costanza di peso. Annotare il peso (P_d) delle ceneri ottenute.

E. — CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DELLA SILICE LIBERA CRISTALLINA NELL'ARIA

Calcolare la concentrazione della silice libera cristallina nell'aria, espressa come SiO_2 in mg per Nm³ di aria con la seguente formula:

$$c_{SiO_2} = \frac{P_d}{V} \cdot \frac{(P_b - P_c \cdot f)}{P_a}$$

dove:

P_a, P_b, P_c e P_d sono le pesate in mg ottenute come descritto rispettivamente ai punti 2D1, 2D2, 2D3 e 2D4 della presente appendice;

f è un fattore di correzione per risalire dal peso degli ossidi residui finali al peso dei silicati presenti nel residuo P_b; il fattore si prende uguale a 1,9 nell'assunzione che il residuo P_b contenga solo feldspati oltre alla silice libera cristallina (v. nota 7);

V è il volume di aria prelevato nel prelevatore 2B1, in Nm³.

Il quoziente $\frac{(P_b - P_c \cdot f)}{P_a}$ è il quantitativo di silice libera cristallina contenuto in 1 mg di ceneri delle polveri prelevate.

Osservazione finale. La solubilità nell'acido profosforico a caldo della tridimite e della cristoballite sono rispettivamente 8 e 6 volte superiori a quella del quarzo. Questo fatto deve essere tenuto presente nel valutare i risultati ottenuti con il metodo chimico descritto. Per ottenere risultati più esatti bisogna fare ricorso al metodo diffrattometrico.

Nota 1. Se il peso del residuo calcinato è superiore a 2 mg, nelle operazioni successive, porre sul filtro solo 2 mg di residuo calcinato, senza aggiungere $CaCO_3$.

Nota 2. L'operazione ha lo scopo di concentrare il campione su una superficie di poco superiore a quella esplorata dal pennello di raggi X dell'apparecchio.

Nota 3. Le linee principali della tridimite e cristobalite possono variare di poco sui valori dati in funzione dello stato particolare di trasformazione delle due forme cristalline stesse. Nel caso in cui si sospetti interferenza da altre forme cristalline in coincidenza con la linea principale del quarzo, riferirsi anche alle linee secondarie corrispondenti a $2\theta = 20{,}90°$ e $2\theta = 50{,}20°$. Lo stesso vale per la cristobalite la cui linea secondaria corrisponde a $2\theta = 36°$ e per la tridimite la cui linea secondaria corrisponde a $2\theta = 29°$.

Nota 4. Se, come previsto nella nota 1, il peso P_a del residuo calcinato è superiore a 2 mg, si deve applicare la formula:

$$c_{SiO_2} = \frac{L}{V \cdot 1000} \cdot \frac{P_a}{2}$$

dove:

P_a è il peso del residuo calcinato ottenuto come indicato in 1D1 ed espreso in mg.

Nota 5. L'evaporazione dell'acqua può considerarsi finita quando non si osservi più appannamento del vetro da orologio. L'agitazione con bacchetta di vetro serve per evitare surriscaldamenti locali, con conseguente attacco della silice libera da parte dell'acido fosforico, nella porzione di liquido a contatto con il fondo del beaker.

Nota 6. Iniziare la filtrazione immediatamente dopo l'aggiunta dell'acido borico e completarla in giornata, per evitare che, con il tempo, possa precipitare acido silicico.

Nota 7. Il metodo chimico può dare risultati attendibili solo quando il residuo sia costituito per più del 95% da silice libera cristallina; in questo caso può essere adottato il fattore f = 1,9 (fattore empirico calcolato secondo la composizione più frequente delle impurezze del residuo). Se le impurezze superano il 5% il fattore f deve essere calcolato sottoponendo ad analisi mineralogica il residuo stesso e risalendo al rapporto peso basi/silicati, a seconda della composizione dei singoli silicati (o altri minerali) presenti nel campione, e del loro rapporto di abbondanza.

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 22 febbraio 1971, n. **323.**

Regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente ai veicoli con motore diesel.

IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA

Visto l'art. 87 della Costituzione;

Visto l'art. 25 della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico;

Uditi i pareri della commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico, del Consiglio superiore di sanità, e del Consiglio di Stato;

Sentito il Consiglio dei Ministri;

Sulla proposta del Ministro per la sanità, di concerto con i Ministri per l'interno, per la grazia e giustizia, per i lavori pubblici, per i trasporti e l'aviazione civile, per l'industria, il commercio e l'artigianato e per il lavoro e la previdenza sociale;

Decreta:

È approvato l'unito regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente ai veicoli con motore diesel.

Il presente decreto, munito del sigillo dello Stato, sarà inserto nella Raccolta ufficiale delle leggi e dei decreti della Repubblica italiana. E' fatto obbligo a chiunque spetti di osservarlo e di farlo osservare.

Dato a Roma, addì 22 febbraio 1971

SARAGAT

COLOMBO — MARIOTTI — RESTIVO — REALE — LAURICELLA — VIGLIANESI — GAVA — DONAT-CATTIN

Visto, *il Guardasigilli*: COLOMBO
Registrato alla Corte dei conti, addì 29 maggio 1971
Atti del Governo, registro n. 242, foglio n. 59. — VALENTINI

Regolamento per l'esecùzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente ai veicoli con motore diesel.

Art. 1.
Campo di applicazione

Le presenti norme si applicano ai veicoli indicati nell'art. 21, lettere *e*), *f*), *i*), *l*) ed *m*) del testo unico delle norme sulla disciplina della circolazione stradale, approvata con decreto del Presidente della Repubblica 15 giugno 1959, n. 393, quando detti veicoli siano muniti di motore diesel e circolino su strada

Art. 2.
Limiti di opacità dei fumi

I valori di opacità dei fumi emessi dallo scappamento di un veicolo, accertati con le modalità e gli apparecchi indicati nei successivi articoli 3 e 4, non debbono superare i limiti seguenti:

A. — *Veicoli nuovi*: all'atto della omologazione del tipo oppure alla visita e prova per l'ammissione alla circolazione di un singolo esemplare:

45 % per gli autobus urbani;
50 % per tutti gli altri veicoli.

B. — *Veicoli in circolazione*:

65 % per gli autobus urbani;
70 % per tutti gli altri veicoli.

Art. 3.
Metodo di accertamento

A. — *Veicoli nuovi.*

L'accertamento va eseguito con le seguenti modalità:

1) Veicolo fermo, motore regolato secondo le prescrizioni del costruttore, alle temperature normali di funzionamento, alimentato con combustibile rispondente alle prescrizioni delle tabelle di normalizzazione a carattere definitivo approvate dal Ministero dei trasporti e dell'aviazione civile ai sensi dell'art. 462 del regolamento approvato con decreto del Presidente della Repubblica 30 giugno 1959, n. 420;

2) L'apparecchio di misura deve essere collegato all'uscita del tubo di scarico del veicolo. Prima del controllo dovranno essere disinseriti gli eventuali dispositivi che possano ridurre la fumosità dei gas mediante miscelazione con aria;

3) Prima di eseguire le misure debbono essere effettuate tre accelerazioni a fondo, successive, e nel tempo più breve possibile, portando ogni volta il motore al regime di massima potenza oppure, qualora esista un regolatore, al regime massimo da questo consentito;

4) Le misure vengono eseguite nel corso di ulteriori accelerazioni a fondo che seguono immediatamente le accelerazioni di cui al punto precedente. I valori massimi letti sull'apparecchio rappresentano i risultati delle misure. Debbono essere eseguite cinque letture ed il risultato finale è espresso dalla media aritmetica dei tre valori più vicini tra loro; qualora si presenti più di una terna di valori rispondenti ugualmente al requisito di cui sopra, si assume per risultato quello corrispondente alla terna che dà luogo al valore medio più elevato;

5) Nel caso di motori muniti di dispositivo di sovralimentazione azionato dai gas di scarico, le accelerazioni debbono partire da un regime superiore a quello minimo del motore e sufficientemente elevato in modo da assicurare una corretta alimentazione d'aria;

6) Nel caso di motori muniti di sistema di sovralimentazione d'aria inseribile dal conducente, deve essere eseguito un duplice accertamento: con sovralimentazione inserita e con sovralimentazione esclusa. In entrambi i casi la opacità dei fumi non deve essere superiore ai limiti fissati dal precedente art. 2;

7) L'accertamento deve essere eseguito in località situate a quota non superiore a 800 metri sul livello del mare.

B. — *Veicoli in circolazione.*

Gli accertamenti, eseguiti con le modalità previste dalla precedente lettera A, vanno effettuati con motore e combustibile nello stato in cui si trovano all'atto dell'accertamento stesso.

Art. 4.
Apparecchi di misura

Agli effetti delle presenti norme, l'opacità dei fumi allo scarico è definita dalla percentuale del flusso di luce incolore assorbita da una colonna di fumo di 40 centimetri di spessore; il valore zero dell'opacità corrisponde alla completa trasparenza.

La misura della opacità deve essere eseguita con apparecchio ottico riconosciuto idoneo e tarato dal Ministero dei trasporti e dall'aviazione civile, anche se operante su colonna di spessore diverso da quello fissato nel precedente comma.

L'apparecchio deve consentire di misurare l'opacità in maniera continua e di seguire i fenomeni transitori.

Art. 5.
Termini di applicazione

Le norme contenute nel presente regolamento avranno effetto trascorsi sei mesi dalla loro pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

ANTONIO SESSA, *direttore* ACHILLE DE ROGATIS, *redattore*

(1651366) Roma - Istituto Poligrafico dello Stato - G. C.